

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**Relaciones texturales y estructurales en el sistema Mn-02-
H₂O**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Antonio Jerez Méndez

Madrid, 2015

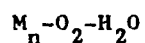
Antonio Jerez Méndez

TP
1980
072



X-53-044103-8

RELACIONES TEXTURALES Y ESTRUCTURALES EN EL SISTEMA



Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980



BIBLIOTECA

© Antonio Jerez Méndez
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-15602-1980

U N I V E R S I D A D C O M P L U T E N S E D E M A D R I D

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

"RELACIONES TEXTURALES Y ESTRUCTURALES EN EL SISTEMA $M_n-O_2-H_2O$ "

M E M O R I A

QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA

ANTONIO JEREZ MENDEZ

MADRID, 1979

A mi padre.

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de C.C. Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, a cuyo Director, Dr. D. Enrique Gutiérrez Ríos quiero agradecer de manera especial su ayuda y el continuo interés que ha mostrado durante el desarrollo de la misma.

Quiero también expresar mi reconocimiento al Dr. D. Miguel Angel Alario Franco, director de este Trabajo, por sus acertadas sugerencias en la elección del tema del mismo y por los valiosos consejos y orientaciones que han hecho posible su realización.

Deseo hacer particular mención de gratitud y afecto a mis compañeros, los profesores Adjuntos Dres. D^a. María Luisa Veiga Blanco y D. Carlos Pico Marín, cuyo constante estímulo y colaboración han sido de inestimable valor. Constituyen ejemplo de la joven generación de profesores de Universidad y su espíritu de trabajo y permanente afán de superación permiten prever un gran futuro para la Química Inorgánica en España.

Los Dres. Gayoso, Joubert y Sanz han cooperado en la elaboración e interpretación de algunos datos experimentales. Para ellos y para todos los que de una u otra forma han colaborado en la realización de esta Memoria, mi reconocimiento.

Quiero, por último, agradecer su valiosa ayuda a María José, que además de una buena mecanógrafa, es una excelente esposa y madre.

El C.S.I.C. subvencionó en parte la realización de este trabajo mediante la concesión de una beca.

i N D I C E

	<u>Pág</u>
I. INTRODUCCION.	1
II. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS . . .	12
II.1.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS.	13
II.1.a.- Preparación de oxihidróxidos de Mn (III).	13
II.1.b.- Preparación de Mn_3O_4	14
II.1.c.- Muestras de origen mineral.	14
II.2.- ANALISIS QUIMICO	15
II.2.a.- Método del bismutato modificado . .	15
II.2.b.- Método del sulfato ferroso.	16
II.2.c.- Resultados de los análisis.	16
II.3.- ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO Y TERMICO DIFEREN CIAL	17
II.3.a.- Técnica experimental.	17
II.3.b.- Resultados.	18
II.4.- DIFRACCION DE RAYOS X.	23
II.4.a.- Técnica utilizada	23
II.4.b.- Resultados.	24
II.5.- ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO.	36
II.5.a.- Técnica experimental.	36
II.6.- MEDIDAS MAGNETICAS	41
II.6.a.- Técnica experimental.	41
II.6.b.- Resultados experimentales	41

	<u>Pág</u>
II.7.- ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.	42
II.7.a.- Técnica experimental.	42
II.7.b.- Resultados.	42
II.8.- MICROSCOPIA ELECTRONICA.	44
II.8.a.- Introducción.	44
II.8.b.- Técnica experimental.	44
II.8.c.- Caracterización de la muestra M-2 . .	45
II.8.d.- Caracterización de la muestra M-3 . .	52
II.9.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.	55
III. EVOLUCION DE LA TEXTURA DE $Mn_2O_3 \cdot n H_2O$ DURANTE LA DESHIDRATACION.	68
III.1.- ADSORCION DE GASES	69
III.1.a.- Introducción	69
III.1.b.- Aparato de adsorción	71
III.1.c.- Calibrado de los transductores de pre sión	76
III.1.d.- Resultados	76
III.2.- DETERMINACION DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA A PARTIR DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION DE N_2	79
III.2.a.- Método B.E.T.	79
III.2.b.- Resultados	82
III.2.c.- Precisión de los resultados.	83

Pág.

III.3.- CARACTERIZACION DE LA TEXTURA POROSA DE LAS	
MUESTRAS EN ESTUDIO.	87
III.3.a.- Sólidos microporosos	87
III.3.b.- Adsorción física en sólidos micro- porosos.	88
III.3.c.- Método α_g	89
III.3.d.- Método de DUBININ.	91
III.3.e.- Distribución de volúmenes de poros. Método de CONWAY PIERCE.	94
III.3.f.- Distribución de volúmenes de poros. Método de CRANSTON e INKLEY.	99
III.3.g.- Resultados	103
III.4.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.	109
III.4.a.- Determinación de los parámetros texturales	109
III.4.b.- Evolución de los parámetros textu- rales durante el proceso de deshi- dratación.	117
IV. REDUCCIONES CON H_2	120
IV.1.- ASPECTOS TEORICOS DE LA CINETICA HETEROGENEA.	121
IV.1.a.- Introducción.	121
IV.1.b.- La cinética de una reacción hetero- génea	122
IV.1.c.- Consideraciones generales acerca del mecanismo de un proceso	126

	<u>Pág.</u>
IV.1.d.- Cinética de nucleación.	128
IV.1.e.- Crecimiento de los núcleos.	129
IV.1.f.- Nucleación rápida seguida de un cre- cimiento superficial rápido	131
IV.1.g.- La ingestión de núcleos	133
IV.1.h.- Leyes de difusión	138
IV.2.- UTILIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.	140
IV.2.a.- Método isoterma.- Utilización de los resultados experimentales	140
IV.2.b.- Método auxoterma.- Utilización de los resultados experimentales	142
IV.3.- REDUCCION CON H_2 DE MnO_2 .- PRESENTACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.	147
IV.3.a.- Reducción isoterma.	147
IV.3.b.- Evolución textural en el transcurso de la reducción	155
IV.3.c.- Caracterización por microscopía elec- trónica de los productos de reducción	160
IV.3.d.- Reducción auxoterma de β - MnO_2 en at- mósfera de hidrógeno.	173
IV.4.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.	176
IV.4.a.- Reducción en régimen isoterma	176
IV.4.b.- Reducción en régimen auxoterma.	181
V. RECAPITULACION Y CONCLUSIONES	184
VI. APENDICE.	189
VII. BIBLIOGRAFIA.	213

I. INTRODUCCION

Es bien conocido el importante papel desempeñado por un gran número de óxidos inorgánicos, en especial los de los elementos de transición, en la preparación de materiales cerámicos y semiconductores, en la formación de películas delgadas en superficies metálicas y -tal vez el aspecto más importante de la química aplicada de estos compuestos- en los procesos catalíticos.

Tal variedad de aplicaciones prácticas bastaría por sí sola para justificar un intento de profundizar en el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas y características estructurales de dichos óxidos.

Por otra parte, el estudio de las fases sólidas existentes en un sistema metal-oxígeno-agua determinado presenta un atractivo especial, debido a la existencia de notables relaciones estructurales entre dichas fases.

Es evidente que en trabajos de este tipo, los métodos tradicionales -análisis químico, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y térmico diferencial, espectroscopía en el infrarrojo, etc.-, constituyen las principales fuentes de información acerca del sistema en estudio. No obstante, una manera interesante -por lo poco convencional- de obtener información complementaria es a través de la química de superficies, ya que, puesto que parece existir una cierta correlación entre estructura y propiedades de superficie, es de esperar que una labor experimental de este tipo permita extraer interesantes conclusiones, tanto desde el punto de vista de la investigación básica, como de su posible aplicación en alguno de los procesos antes citados.

Efectivamente, algunos trabajos de este tipo ya han sido realizados⁽¹⁾, poniéndose de manifiesto que el estudio de las superficies de los sólidos es una valiosa técnica capaz de suministrar información de gran utilidad para un mejor conocimiento de las propiedades y características de los compuestos presentes en el sistema considerado.

El sistema escogido, $\text{Mn-O}_2\text{-H}_2\text{O}$, ha sido, en general, poco estudiado desde este punto de vista. Efectivamente, se han efectuado determinaciones de superficies específicas en el MnO_2 ⁽²⁾, obteniéndose valores que oscilan entre 7,1 y 16,1 m^2/g para los óxidos minerales y 28,0 y 90,9 m^2/g para los preparados en el laboratorio. Asimismo se ha estimado una distribución de tamaño de poro a partir de la isoterma de desorción de N_2 . No tenemos referencia de la realización de estudios de superficies en los restantes óxidos, excepto en MnO , que ha recibido mucha atención desde este punto de vista debido a sus interesantes aplicaciones catalíticas^(3,4).

Por otra parte, el sistema $\text{Mn-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ presenta notables lagunas en la información que se posee sobre aspectos e interrelaciones estructurales entre algunas de sus fases sólidas, como $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-MnOOH}$.

Se conocen no menos de doce fases sólidas entre óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de manganeso, siendo los más importantes MnO , Mn(OH)_2 , Mn_3O_4 , $\alpha\text{-}$ y $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-}$ y $\gamma\text{-MnOOH}$ y la extensa familia de los MnO_2 , cuyo polimorfismo y propiedades han sido estudiados, entre otros, por MALATI⁽⁵⁾ y GIOVANOLI⁽⁶⁾.

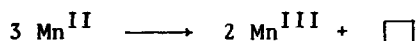
En estas fases sólidas encontramos la amplia variedad estructural característica de los sistemas metal-oxígeno-agua. En efecto, el MnO , que se presenta en la naturaleza en el mineral manganosita, cristaliza en una estructura cúbica tipo NaCl , con $a = 4,436 \text{ \AA}$ ⁽⁷⁾. A la temperatura de Néel se observa una distorsión ortorrómbica debida a una ordenación antiferromagnética. Es un compuesto interesante, desde el punto de vista de la no estequiometría, por su capacidad de incorporar oxígeno hasta una composición $\text{MnO}_{1,13}$ ⁽⁸⁾ sin que aparezcan nuevas fases.

El hidróxido de manganeso II, Mn(OH)_2 , cuya forma natural es la pirocroíta, es isomorfo con la brucita y presenta como ella, una estructura laminar. Los parámetros de la celda hexagonal son $a = 3,34 \text{ \AA}$ y $c = 4,68 \text{ \AA}$ ⁽⁹⁾. Se ha indicado ⁽¹⁰⁾, asimismo, la existencia de una modificación ortorrómbica denominada backstromita.

La hausmannita, Mn_3O_4 , uno de los óxidos mejor caracterizados, se manifiesta como la fase más estable del sistema. Todos los óxidos e hidróxidos de manganeso conducen a Mn_3O_4 cuando se calientan en aire a $900 - 1000^\circ\text{C}$ ⁽¹¹⁾. Tiene estructura de espinela normal ⁽¹²⁾, tetragonalmente distorsionada ⁽¹³⁾, con parámetros reticulares $a = b = 5,762$, $c = 9,470 \text{ \AA}$, transformándose en cúbica a temperaturas superiores a 1170°C ⁽¹⁴⁾. Su formulación correcta parece ser $\text{Mn}^{\text{II}}_2 \text{Mn}^{\text{III}} \text{O}_4$ ⁽¹⁵⁾, aunque también se ha propuesto $\text{Mn}^{\text{IV}} \text{Mn}^{\text{II}}_2 \text{O}_4$ ⁽¹⁶⁾. Si bien las medidas magnéticas ⁽¹⁷⁾ sugieren que se trata de una espinela (IV, II), las intensidades observadas en la difracción de neutrones a $4,2$, 77 y 298 K ⁽¹⁵⁾ son muy concordantes con las calculadas para un modelo $\text{Mn}^{\text{II}}_2 \text{Mn}^{\text{III}} \text{O}_4$. Por otra parte, las espinelas

(IV, II) son casi invariablemente inversas⁽¹⁸⁾ porque el catión de carga más alta tiende a ocupar las posiciones de coordinación más elevada. La única excepción son las espinelas que contienen germanio, cuya relación de radios ($r_{\text{Ge}^{4+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0,38$) no es apropiada para la hexacoordinación. La formulación del Mn_3O_4 como espinela (II, III) parece, por tanto, presentar pocas dudas en el momento actual.

De los sesquióxidos de Mn^{III} , α - y γ -, sólo el primero se presenta en la naturaleza en el mineral bixbyta (aunque la bixbyta contiene frecuentemente hierro), con estructura cúbica tipo c ⁽¹⁹⁾ y parámetros reticulares $a = b = c = 9,411 \text{ \AA}$. Su identidad y caracterización parecen estar firmemente establecidas. El $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, que no se encuentra en la naturaleza debido, probablemente, a su inestabilidad con respecto a la forma α -, tiene una celdilla unidad tetragonal con $a = 5,7$ y $c = 9,5 \text{ \AA}$ ⁽²⁰⁾, correspondiente a una estructura espinela similar a la de Mn_3O_4 con vacantes originadas en la oxidación de Mn^{II} a través de procesos tales como:



existiendo la misma relación entre $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ y Mn_3O_4 que la que aparece entre $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 ⁽²¹⁾. En el capítulo II de esta memoria se presenta un análisis más detallado de las relaciones $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ y $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$. Tanto $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ como Mn_3O_4 presentan el mismo tipo de distorsión tetragonal ($c:a = 1,64$). Los diagramas de difracción de rayos X de ambos óxidos son prácticamente idénticos ⁽²²⁾.

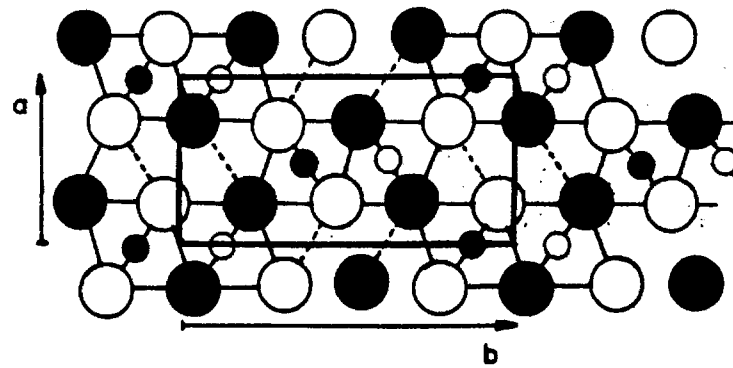
Correspondiendo a las fórmulas α - y γ - de Mn_2O_3 existen los oxihidróxidos α - y $\gamma\text{-MnOOH}$, análogos de los compuestos de cromo, hierro y aluminio. La forma α , groutita mineral, presenta estructura

tipo diásporo⁽²³⁾, con una celdilla unidad ortorrómbica con parámetros $a = 4,56 \text{ \AA}$, $b = 10,70 \text{ \AA}$ y $c = 2,85 \text{ \AA}$, en tanto que la fase γ -, manganita, posee una estructura que puede ser referida a la de InOOH ⁽²⁴⁾, con celdilla unidad monoclinica $a = 8,917 \text{ \AA}$, $b = 5,286 \text{ \AA}$, $c = 5,753 \text{ \AA}$ y $\beta = 90^\circ$. Ambas estructuras se encuentran representadas en las figuras I.1 y I.2b, en que las líneas de trazos corresponden a los enlaces de hidrógeno. En la manganita el poliedro de coordinación en torno al ion Mn^{III} es un octaedro muy distorsionado⁽²⁴⁾, como lo muestran las distancias $\text{Mn} - 4 \text{ O} : 1,85 - 1,92 \text{ \AA}$, $\text{Mn} - 2 \text{ O} : 2,30 \text{ \AA}$, pudiendo referirse esta estructura a la de rutilo (figura I.2a). Cabe esperar una distorsión similar en la groutita, pero en este compuesto las distancias $\text{Mn} - \text{O}$ no se conocen con precisión. Otro oxihidróxido no natural, el $\beta\text{-MnOOH}$ (feitknechtita) ha sido caracterizado por FEITKNECHT y su escuela⁽²⁵⁾.

De los dióxidos de manganeso, el mejor conocido es el $\beta\text{-MnO}_2$, pirolusita, con estructura tipo rutilo⁽²⁶⁾ y celdilla unidad tetragonal, $a = b = 4,397 \text{ \AA}$, $c = 2,873 \text{ \AA}$. Es muy abundante la bibliografía existente sobre este material debido, entre otras razones, a su interés industrial como despolarizante en pilas secas.

Diversos estudios de rayos X ⁽⁵⁾ ponen de manifiesto la complejidad del sistema MnO_2 . Se han identificado varios tipos de estructuras que podemos englobar en dos grupos principales: tridimensionales y laminares.

Las estructuras tridimensionales están formadas por cadenas sencillas o múltiples de octaedros que comparten vértices. En la figura I.3a se representa la estructura tipo rutilo de $\beta\text{-MnO}_2$. La ramsdellita



DIASPORO

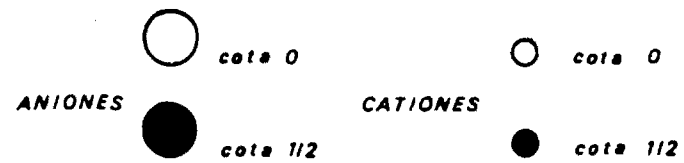


Figura I.1.- Estructura tipo diásporo de α -MnOOH.

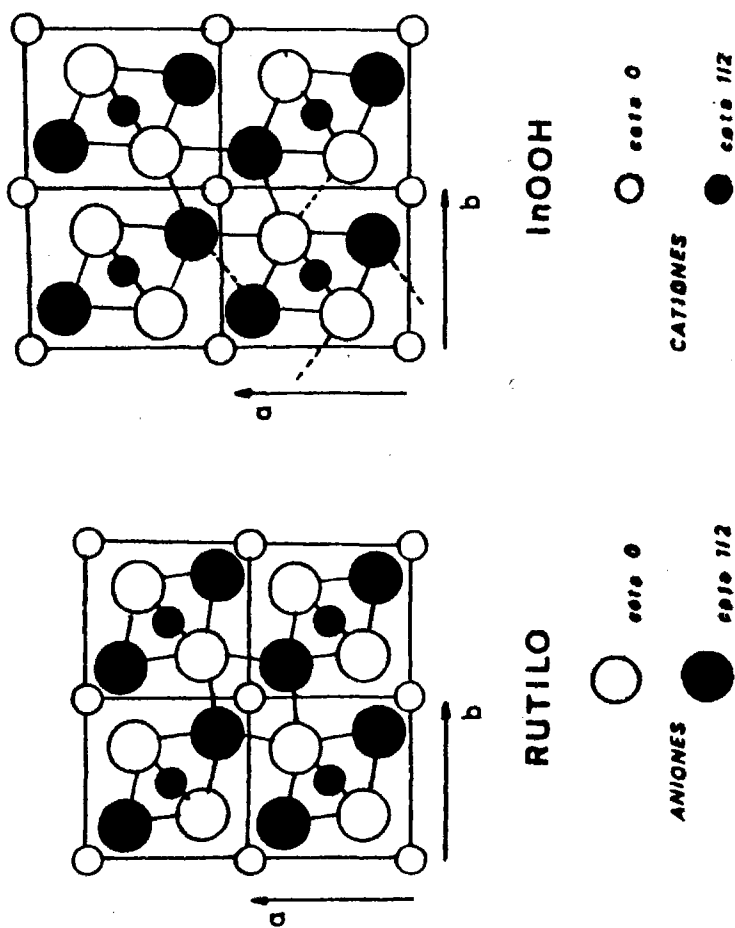


Figura I.2.- Estructuras tipo rutilo e InOOH.

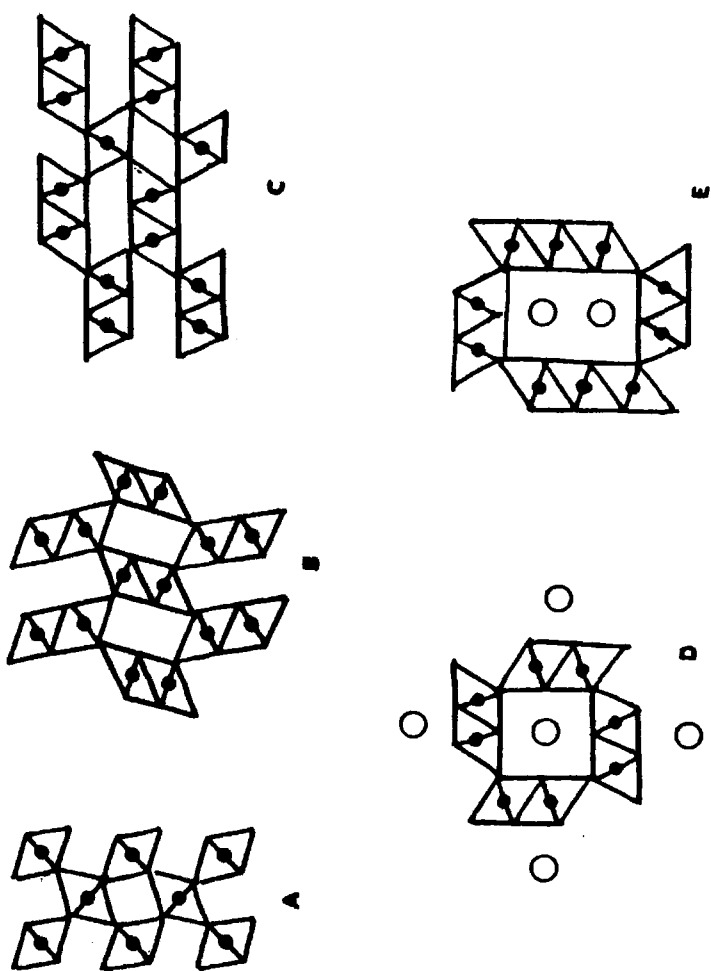


Figura I.3.- Estructura de algunos óxidos del sistema MnO₂

tiene la estructura representada en la figura I.3B, formada por cadenas dobles de octaedros⁽²⁷⁾ y referible al diásporo (figura I.1). La fase " γ - MnO_2 " presenta⁽²⁸⁾ estructuras intermedias entre pirolusita y ramsdellita, como se muestra en la figura I.3C.

Si alguno de los iones Mn^{IV} en la red tridimensional son reemplazados por Mn^{II} u otros iones en estado de oxidación menor de IV, la red podría acomodar otros cationes adicionales en sus intersticios. La figura I.3D corresponde a un grupo de minerales, holandita, criptomelano y coronadita que, con α - MnO_2 , forman una serie isoestructural de fórmula general $\text{A}_{2-y}\text{B}_{8-z}\text{X}_{16}$ ⁽²⁹⁾, (A representa iones grandes, tales como Ba^{2+} , Pb^{2+} ó K^+ , B representa Mn^{4+} , Fe^{3+} ó Mn^{2+} y X designa a los iones O^{2-} u OH^-). En los compuestos estudiados $0,8 < y < 1,3$ y $0,1 < z < 0,5$. Una estructura aún más abierta ha sido encontrada en el psilomelano⁽³⁰⁾, $\text{Ba}_{0,64}(\text{Mn},\text{R})_5\text{O}_{10} \cdot 1,36\text{H}_2\text{O}$, en cuya fórmula R representa Mn^{2+} u otro catión divalente y donde aparecen cadenas dobles y triples de octaédros y grandes túneles que acomodan iones Ba^{2+} y moléculas de agua (figura I.3E).

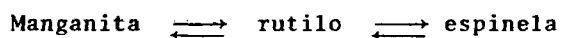
En cuanto a los " MnO_2 " con estructura laminar, nos limitaremos a citar la litioforita, $\text{Al}_{0,68}\text{Li}_{0,32}\text{Mn}_{0,17}^{\text{II}}\text{Mn}_{0,82}^{\text{IV}}\text{O}_2$ ⁽³¹⁾, con estructura en capas tipo brucita y composición ideal $\text{MnO}_2(\text{Li},\text{Al})(\text{OH})_2$. Un sistema parecido encontramos en la calcofanita, $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ⁽³²⁾.

De lo expuesto se deduce el notable interés teórico que presenta un sistema tan complejo desde el punto de vista estructural como lo es el $\text{Mn-O}_2\text{-H}_2\text{O}$. Para profundizar en algunos aspectos del mismo, hemos obtenido diversas muestras de γ - Mn_2O_3 y γ - MnOOH que se han estudiado por análisis químico, difracción de rayos X,

análisis térmico, espectroscopía en el infrarrojo y de resonancia magnética nuclear y microscopía electrónica. Se discuten los métodos de síntesis utilizados así como los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras, por los métodos mencionados.

Asimismo se estudia la evolución de la textura de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a lo largo de su descomposición térmica en vacío. Los resultados muestran que el curso de dicha descomposición queda bien reflejado en las características texturales, determinadas a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a su temperatura de ebullición, por los métodos habituales. Basandonos en los datos así obtenidos proponemos un modelo estructural para la fase $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$.

Por último se ha estudiado la reducción en atmósfera de hidrógeno de pirolusita y manganita. Encontramos nuevamente en este proceso las relaciones estructurales:



ya puestas de manifiesto en el estudio de la descomposición térmica de las muestras utilizadas.

II. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS

II.1.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

II.1.a.- Preparación de oxihidróxido de Mn(III)

Se han obtenido cuatro series de muestras siguiendo los distintos métodos recomendados en la bibliografía.

-Serie 1.- Parte de las muestras de esta serie se obtienen oxidando con H_2O_2 del 30% una disolución 0,015 M de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y añadiendo posteriormente y con agitación cuando la temperatura de la disolución es de 50°C , solución 0,5 M de NH_4OH . Se hierve, filtra y lava secando el producto a 60°C durante 72 horas⁽¹¹⁾.

Otras muestras de esta serie se han preparado siguiendo el procedimiento recomendado por BRICKER⁽²²⁾, consistente en oxidar con H_2O_2 una suspensión de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, obtenida al alcalinizar con NaOH una disolución de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se filtra y lava y se seca al aire a 50°C .⁽²⁵⁾

-Serie 2.- Las muestras de esta serie se prepararon por oxidación con H_2O_2 del 30% de una disolución 0,05 M de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y posterior precipitación con NH_4OH 0,2 M. Se hierve, filtra y lava y se seca al aire sobre P_2O_5 ⁽³³⁾.

-Serie 3.- Se ha preparado esta serie de muestras por oxidación en corriente de aire de una suspensión a pH 8,5 de hidróxido de manganeso (II). Se hierve, filtra y lava, secando el producto al aire a 80°C ⁽³⁴⁾.

-Serie 4.- Obtenida por hidratación a 80 Kbar y 1000°C de $\beta\text{-MnO}_2$ en presencia de NaOH.

En lo sucesivo nos referiremos a estos productos como muestras S-1, S-2, S-3 y S-4.

II.1.b.- Preparación de Mn_3O_4

Se ha obtenido por calcinación al aire, durante cinco días a 1000°C, de una muestra de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Todos los reactivos utilizados en la preparación de las muestras fueron de calidad R.A. de la casa "E. Merck A.G. Darmstadt Alemania".

II.1.c.- Muestras de origen mineral

Asimismo, hemos utilizado tres productos de origen mineral a los que nos referiremos en la presente memoria como muestras M-1, M-2 y M-3 :

-Muestra M-1.- Procedente de la capa superficial de un mineral de manganita procedente de HALLSTEIN (Alemania), suministrado por el Departamento de Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de esta Universidad.

-Muestra M-2.- Obtenida a partir de un mineral de pirolusita procedente de POONA (India).

-Muestra M-3.- Obtenida a partir de un mineral de manganita procedente de los yacimientos de TERUEL (España).

II.2.- ANALISIS QUIMICO.

Para la caracterización química de los productos citados se han utilizado dos métodos volumétricos y uno gravimétrico. Los volumétricos han sido el del bismutato, propuesto por BLUM⁽³⁵⁾ y modificado para óxidos de manganeso ⁽³⁶⁾, y el del sulfato ferroso⁽³⁷⁾. El método gravimétrico consiste en la calcinación en aire a 1000°C. En estas condiciones, todos los óxidos e hidróxidos puros de manganeso conducen a la fase Mn_3O_4 , siendo, por tanto, posible la determinación de la composición inicial en función del cambio registrado en el peso de la muestra⁽¹¹⁾.

II.2.a.- Método del bismutato modificado

El método consiste en la determinación del manganeso total presente en la muestra en estudio, por oxidación con bismutato sódico en medio ácido a permanganato, y valoración de éste con solución titulada de $KMnO_4$ por retroceso de $FeSO_4$.

Se pesan 0,25 g de la muestra y se disuelven en solución de $FeSO_4$, enrasando despues el volumen hasta 50 cm^3 . Se toman 10 cm^3 de la disolución preparada y se añade solución valorada de $KMnO_4$ 0,1N factor f', gota a gota hasta el primer rosado permanente. Sea V el volumen de $KMnO_4$ añadido. Se adiciona entonces solución de HNO_3 al 66% hasta un volumen aproximado de 35 cm^3 . Se enfria la disolución en un baño de hielo y se añade un gramo de bismutato sódico. Se agita constantemente durante un minuto y se deja reposar otro minuto, pasado el cual se diluye en agua destilada hasta doble volumen y se filtra, recogiendo el filtrado sobre 40 cm^3 de solución de $FeSO_4$ 0,1 N, factor f. El residuo se lava repetidas veces con pequeñas

porciones de disolución de HNO_3 al 3%, hasta que el filtrado deja de presentar coloración rosada. Se valora entonces el exceso de reductor con solución de permanganato potásico 0,1 N, factor f' . Sea V' el volumen empleado en esta operación.

El porcentaje de manganeso en la muestra será:

$$\% \text{ Mn} = \frac{|40 f - (V+V') f'| \cdot 0,5495}{W}$$

siendo W el peso de la muestra (próximo, según dijimos, a 0,25 g).

La precisión del método es superior al 0,05% en porcentaje de manganeso.

II.2.b.- Método del sulfato ferroso

Por este método efectuamos una determinación del manganeso presente en estado de oxidación superior a II, que se reduce a Mn(II) con FeSO_4 .

Se disuelve la muestra en una cantidad exactamente conocida de disolución titulada 0,1 N de FeSO_4 , valorando el exceso de reductor con solución de permanganato potásico 0,1 N. El error cometido es inferior al 0,02% en porcentaje de manganeso.

Ambos métodos combinados, junto con la calcinación en aire a 1000°C permiten determinar, con escaso margen de error, la composición de las muestras obtenidas.

II.2.c.- Resultados de los análisis

Los datos obtenidos por análisis químico permiten asignar

a las muestras de las series 1 y 2 (S-1, S-2) una composición $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde n varía entre 1,28 y 0,2.

Las muestras de la serie 3 (S-3) presentan composición $\text{MnO}_2 \cdot 0,11 \text{H}_2\text{O}$. La muestra Mn_3O_4 , finalmente, presentó una composición idéntica a su fórmula teórica.

Todos los reactivos utilizados en los análisis químicos fueron de calidad R.A. de la casa "E. Merck A.G. Darmstadt, Alemania".

II:3.- ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO Y TERMICO DIFERENCIAL.

II.3.a.- Técnica experimental

Las curvas de A.T.D. fueron obtenidas en un aparato DUPONT, modelo 990, equipado con células DSC y ATD de medias y altas temperaturas, utilizandose como sustancia de referencia alúmina calcinada a 1000°C . La cantidad de muestra utilizada fué de unos 25 mg y la velocidad de calentamiento fué de 10°C por minuto en todos los casos.

Para las experiencias gravimétricas se ha empleado la termobalanza del aparato DUPONT-990, así como la termobalanza CAHN del sistema termogravimétrico de adsorción descrito en el capítulo III de esta memoria. Las cantidades de muestra utilizada han sido de 10 mg en la balanza DUPONT y de 50 mg en la balanza CAHN. En las experiencias realizadas en régimen auxotermo se utilizó una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto.

II.3.b.- Resultados

En las figuras II.1 y II.2 se representan las curvas termogravimétricas y termodiferenciales de las muestras analizadas, indicando en cada caso, las condiciones en que han sido obtenidas.

Estos procesos de descomposición se resumen en las tablas II-1 a II-4, donde las composiciones se han asignado sobre la base de las pérdidas de peso. Asimismo figuran en dichas tablas las denominaciones que en adelante utilizaremos para referirnos a los productos intermedios en dichas descomposiciones.

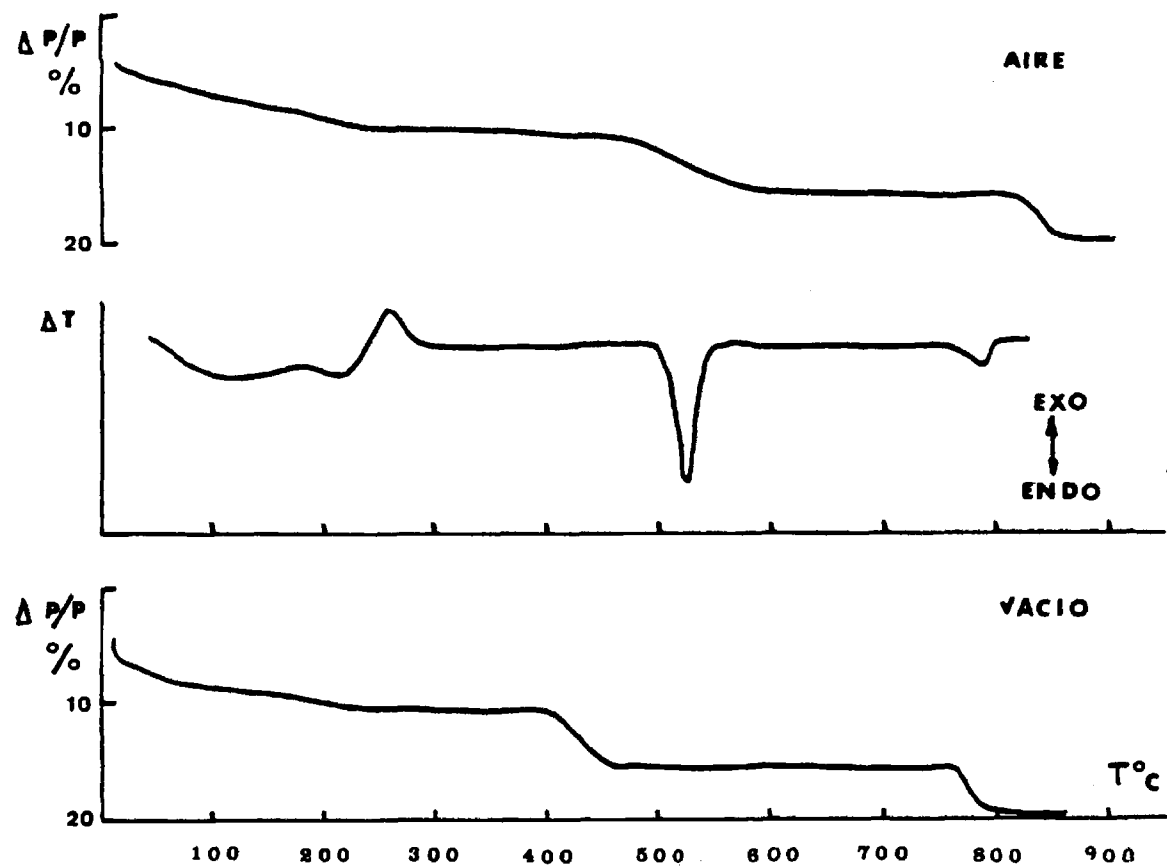


Figura II.1.- Termogramas correspondientes a la descomposición térmica de la muestra S-1, de composición $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 1,2 \text{H}_2\text{O}$.

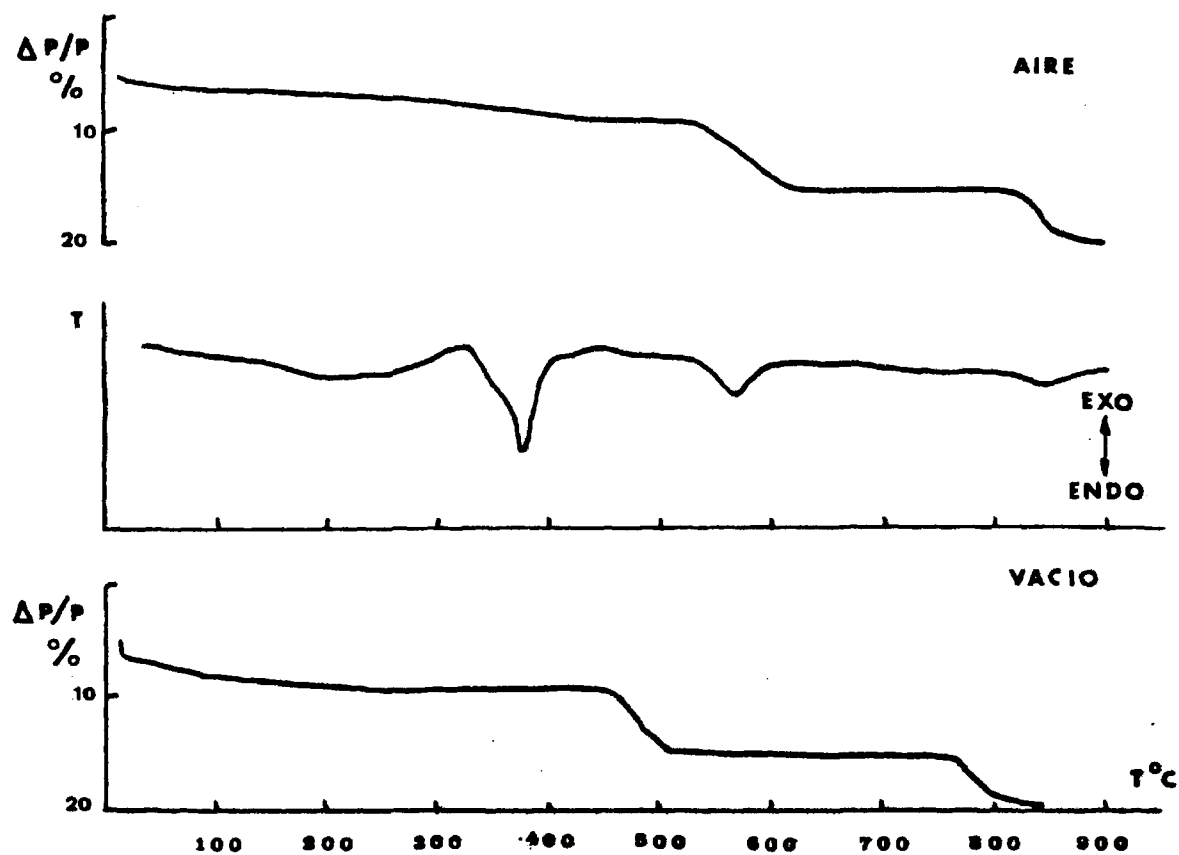


Figura II.2.- Termogramas correspondientes a la descomposición térmica de la muestra S-3, de composición $\text{MnOOH} \cdot 0,11 \text{H}_2\text{O}$.

TABLA II.1.- Descomposición térmica en aire de una muestra S-1, de composición inicial $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 1,2 \text{H}_2\text{O}$.

<u>Temperatura °C</u>	<u>$\Delta P/P$</u>	<u>Composición resultante</u>	<u>Denominación</u>
20 - 245	6,02	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}$	S-1 a
480 - 600	4,01	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{H}_2\text{O}$	S-1 b
830 - 850	4,97	Mn_3O_4	S-1 c

TABLA II.2.- Descomposición térmica en vacío de una muestra S-1, de composición inicial $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 1,2 \text{H}_2\text{O}$.

<u>Temperatura °C</u>	<u>$\Delta P/P$</u>	<u>Composición resultante</u>	<u>Denominación</u>
20	2,01	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	S-1 d
20 - 210	4,01	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}$	S-1 e
400 - 460	4,01	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{H}_2\text{O}$	S-1 f
775 - 790	4,97	Mn_3O_4	S-1 g

TABLA II.3.- Descomposición térmica en aire de una muestra S-3, de composición inicial $\text{MnOOH} \cdot 0,11 \text{ H}_2\text{O}$.

<u>Temperatura °C</u>	<u>$\Delta P/P$</u>	<u>Composición resultante</u>	<u>Denominación</u>
20 - 450	6,21	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}$	S-3 a
525 - 610	4,00	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}$	S-3 b
820 - 840	4,96	Mn_3O_4	S-3 c

TABLA II.4.- Descomposición térmica en vacío de una muestra S-3, de composición inicial $\text{MnOOH} \cdot 0,11 \text{ H}_2\text{O}$.

<u>Temperatura °C</u>	<u>$\Delta P/P$</u>	<u>Composición resultante</u>	<u>Denominación</u>
20	2,20	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	S-3 d
20 - 290	4,01	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}$	S-3 e
465 - 505	4,00	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}$	S-3 f
775 - 830	4,96	Mn_3O_4	S-3 g

II.4.- DIFRACCION DE RAYOS X.

II.4.a.- Técnica utilizada

Se ha seguido la técnica de DEBYE-SCHERRER, utilizando un aparato PHILIPS modelo PW 1010 de un Kw, con radiaciones K_{α} de Fe filtrado por Co y K_{α} de Mo con filtro de Zr.

En algunos casos se emplearon cámaras cilíndricas, modelo PW 1024, de 114,6 mm de diámetro interior, con películas dispuestas según el método propuesto por STRAUMANIS, colocando la muestra en capilares LINDEMAN de 0,3 mm de diámetro interior. Los tiempos de exposición utilizados fueron variables en función del tipo de radiación empleado y del grado de cristalinidad de la muestra.

En otros casos se realizaron difractogramas, en los que la muestra en polvo se dispone en forma de placa plana de 10 x 20 mm. La detección se efectúa por medio de un contador GEIGER-MULLER, soportado por un brazo que se acopla con el soporte de la muestra de tal forma que el ángulo entre la superficie de ésta y el haz primario θ es siempre la mitad del que forma el eje del contador y dicho haz primario, 2θ .

La utilización simultánea de ambas técnicas y su elección en los distintos casos se debe a la menor cantidad de muestra requerida y a la mayor sensibilidad del método fotográfico para la identificación, con un tiempo de exposición adecuado, de líneas de difracción de débil intensidad cuya detección es, en ocasiones, difícil en el difractómetro, mientras que éste se empleó por la mayor rapidez

y comodidad de realización^(38, 39, 40).

Se han obtenido, asimismo, los diagramas de difracción en cámara de GUINIER de las muestras S-1 a y b, que se presentan en la figura II.3, utilizando silicio como patrón interno. Los resultados fueron refinados, permitiendo así el cálculo de los parámetros reticulares y volumen de celdilla unidad.

II.4.b.- Resultados

En las tablas II.5 a II.14 figuran los espaciados correspondientes a las diferentes reflexiones observadas en los diagramas de difracción de los productos estudiados, junto con los correspondientes valores bibliográficos^(41, 42), así como los valores calculados para los parámetros de celdilla de las muestras S-1 a y b.

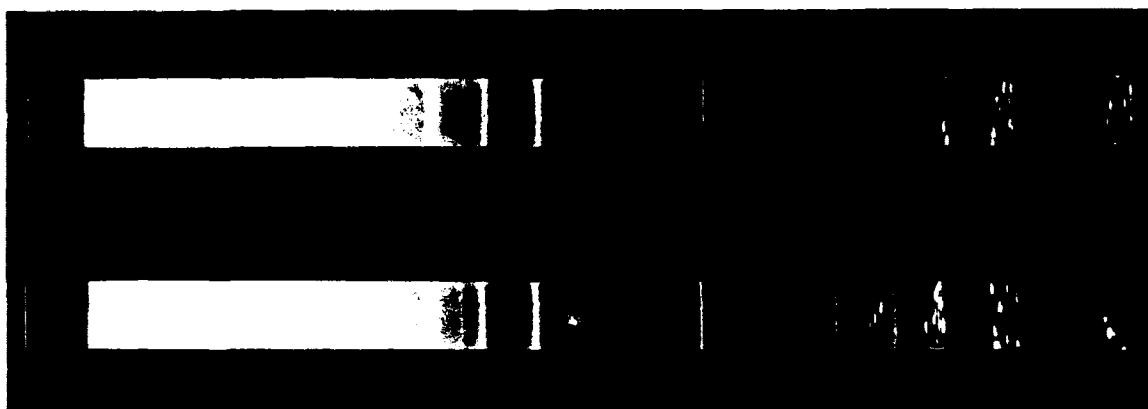


Figura II.3.- Películas de difracción de Rayos X en cámara de GUINIER, correspondientes a las muestras S-1 a ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}$) y S-1 b ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}$).

TABLA II.5.- Espaciados reticulares correspondientes a las muestras pertenecientes a la Serie 1.

<u>S-1</u>		<u>γ-Mn₂O₃</u>		
<u>d_{exp}</u>	<u>I_{exp}</u>	<u>d_{bibl}</u>	<u>I_{bibl}</u>	<u>hkl</u>
4,93	F	4,92	7	011
3,08	M	3,08	9	112
2,88	dd	2,88	2	020
2,76	FF	2,76	9	013
2,48	FF	2,49	10	121
2,36	d	2,36	3	004
2,04	M	2,04	6	220
		1,83	1	024
1,79	d	1,79	3	015
1,70	dd	1,70	2	132
1,64	d	1,64	1	033
1,58	M	1,57	3	231
1,54	F	1,54	8	224
1,44	M	1,44	3	040

Los valores que se encuentran tabulados corresponden a la muestra S-1 de composición Mn₂O₃·1,2 H₂O. Los productos intermedios obtenidos en la descomposición térmica de esta muestra, S-1a a S-1g presentan todos diagramas de difracción prácticamente idénticos.

TABLA II.6.- Espaciados reticulares correspondientes a la muestra perteneciente a la Serie 2.

S-2		$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$			$\gamma\text{-MnOOH}$		
<u>d_{exp}</u>	<u>I_{exp}</u>	<u>d_{bibl}</u>	<u>I_{bibl}</u>	<u>hkl</u>	<u>d_{bibl}</u>	<u>I_{bibl}</u>	<u>hkl</u>
4,94	d	4,92	7	011			
3,43	F				3,41	F	210
3,10	M	3,08	9	112			
		2,88	2	020			
2,78	F	2,76	9	013			
2,67	d				2,64	M	020
					2,53	d	012
2,50	FF	2,49	10	121			
2,44	M				2,42	F	202
2,38	F	2,36	3	004	2,36	d	311
					2,27	M	220
					2,23	d	400
2,20	dd				2,19	M	212
2,05	F	2,04	6	220			
1,81	M	1,83	1	024			
		1,79	3	015	1,78	d	222
					1,76	d	030
1,71	d	1,70	2	132	1,70	d	420
1,69	d				1,67	F	412
		1,64	1	033	1,64	d	230
1,59	M	1,57	3	231			
1,56	F	1,54	8	224			
					1,50	d	032
1,44	FF	1,44	3	040	1,44	F	004

TABLA II.7.- Espaciados reticulares correspondientes a las muestras de la Serie 3.

<u>S-3 y S-3 d</u>		<u>γ-MnOOH</u>		
<u>d_{exp}</u>	<u>I_{exp}</u>	<u>d_{bibl}</u>	<u>I_{bibl}</u>	<u>hkl</u>
3,44	F	3,40	F	210
2,64	M	2,64	M	020
2,53	d	2,52	d	012
2,40	F	2,40	F	202
		2,36	d	311
2,26	M	2,27	M	220
		2,23	d	400
2,19	M	2,19	M	212
1,78	d	1,78	d	222
		1,76	d	030
		1,70	d	420
1,68	F	1,67	F	412
		1,64	d	230
1,52	d	1,50	d	032
1,45	FF	1,44	F	004

Las reflexiones que se encuentran tabuladas corresponden a una muestra de composición $\text{MnOOH} \cdot 0,11 \text{H}_2\text{O}$ y al producto S-3 d obtenido al tratar dicha muestra en vacío a temperatura ambiente.

TABLA II.8.- Espaciados reticulares correspondientes a las muestras S-3 a, b, c, e, f y g, productos intermedios en el proceso de descomposición térmica de las muestras S-3.

<u>S-3 a,b,c,e,f y g</u>		<u>$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$</u>		
<u>d_{exp}</u>	<u>I_{exp}</u>	<u>d_{bibl}</u>	<u>I_{bibl}</u>	<u>hkl</u>
4,93	F	4,92	7	011
3,08	M	3,08	9	112
2,88	d	2,88	2	020
2,76	FF	2,76	9	013
2,48	FF	2,49	10	121
2,36	d	2,36	3	004
2,04	M	2,04	6	220
		1,83	1	024
1,79	d	1,79	3	015
		1,70	2	132
		1,64	1	033
1,58	M	1,57	3	231
1,54	F	1,54	8	224
1,44	M	1,44	3	040

TABLA II.9.- Espaciados reticulares correspondientes a la muestra de la Serie 4.

<u>S-4</u>		<u>γ-MnOOH</u>		
<u>d_{exp}</u>	<u>I_{exp}</u>	<u>d_{bibl}</u>	<u>I_{bibl}</u>	<u>hkl</u>
3,40	F	3,41	F	210
2,63	M	2,64	M	020
2,52	d	2,53	d	012
2,42	F	2,42	F	202
2,36	d	2,36	d	311
2,27	M	2,27	M	220
2,23	d	2,23	d	400
2,18	M	2,19	M	212
1,78	d	1,78	d	222
1,76	d	1,76	d	030
1,70	d	1,70	d	420
1,67	F	1,67	F	412
1,64	d	1,64	d	230
1,50	d	1,50	d	032
1,44	F	1,44	F	004

TABLA II. 10.- Espaciados reticulares correspondientes a la muestra
de composición Mn_3O_4 .

<u>d_{exp}</u>	<u>I_{exp}</u>	<u>Mn₃O₄</u>		
		<u>d_{bibl}</u>	<u>I_{bibl}</u>	<u>hkl</u>
4,92	M	4,92	20	011
3,08	F	3,08	31	112
2,87	d	2,87	8	020
2,77	F	2,75	63	013
2,48	FF	2,48	100	121
2,36	M	2,36	13	004
2,03	M	2,03	15	220
1,83	dd	1,83	7	024
1,80	F	1,79	18	015
1,70	d	1,70	5	132
1,66	dd			
1,64	d	1,64	5	033
1,57	F	1,57	50	231
1,54	FF	1,54	50	224

TABLA II. 11.- Espaciados reticulares correspondientes a la muestra mineral M-1.

<u>M-1</u>		<u>β-MnO₂</u>		<u>hkl</u>
<u>d_{exp}</u>	<u>I_{exp}</u>	<u>d_{bibl}</u>	<u>I_{bibl}</u>	
3,11	FF	3,11	1,0	110
2,40	F	2,40	0,5	101
2,19	M	2,21	0,1	200
2,10	M	2,12	0,2	111
1,96	d	1,98	0,1	210
1,65	FF	1,63	0,9	211
1,55	M	1,56	0,2	220
1,44	M	1,44	0,1	002
1,38	M	1,39	0,2	310
1,30	F	1,30	0,4	301

TABLA II. 12.- Espaciados reticulares correspondientes a la muestra mineral M-2

M-2 a		M-2 b		M-2		β -MnO ₂			γ -MnOOH		
d _{exp}	I _{exp}	d _{exp}	I _{exp}	d _{exp}	I _{exp}	d _{bibl}	I _{bibl}	hkl	d _{bibl}	I _{bibl}	hkl
3,40	M	3,40	F	3,40	F				3,41	F	210
3,10	F	3,10	d			3,11	F	110			
2,63	d	2,63	M	2,63	M				2,64	M	020
		2,53	d	2,53	d				2,55	d	012
2,40	M	2,40	d	2,40	d	2,40	M	101	2,42	F	202
									2,36	d	311
2,27	dd	2,27	M	2,27	M				2,27	M	220
		2,23	d	2,23	d				2,23	d	400
2,20	dd					2,21	dd	200			
2,19	d	2,19	F	2,19	F				2,19	M	212
2,12	d					2,12	d	111			
1,98	dd					1,98	dd	210			
		1,78	d	1,78	d				1,78	d	222
		1,76	dd	1,76	dd				1,76	d	030
		1,70	d	1,70	d				1,70	d	420
1,67	M	1,67	F	1,67	F				1,67	F	412
1,63	F	1,63	d			1,63	F	211	1,64	d	230
1,56	d					1,56	d	220			
									1,50	d	032
1,44	d	1,44	F	1,44	F	1,44	dd	002	1,44	F	004
1,39	d					1,39	d	310			
1,30	M	1,30	dd			1,30	M	301			

Los productos M-2 a, M-2 b y M-2 están tomados progresivamente más próximos al interior de una misma muestra mineral. En lo sucesivo designaremos por M-2 sólo la parte interna de este cristal, en cuyo diagrama de difracción aparecen de forma exclusiva los espaciados característicos de la manganita.

TABLA II. 13.- Espaciados reticulares correspondientes a la muestra mineral M-3.

<u>M-3</u>		<u>γ-MnOOH</u>		
<u>d_{exp}</u>	<u>I_{exp}</u>	<u>d_{bibl}</u>	<u>I_{bibl}</u>	<u>hkl</u>
3,40	F	3,41	F	210
2,63	M	2,64	M	020
2,53	d	2,53	d	012
2,40	M	2,42	F	202
		2,36	d	311
2,27	M	2,27	M	220
2,22	dd	2,23	d	400
2,20	M	2,19	M	212
1,78	d	1,78	d	222
1,75	dd	1,76	d	030
1,70	d	1,70	d	420
1,66	F	1,67	F	412
1,64	d	1,64	d	230
1,49	d	1,50	d	032
1,44	F	1,44	F	004

TABLA II.14.- Espaciados reticulares y parámetros de celdilla correspondientes a las muestras S-1 a y b.

S-1 a			S-1 b		
$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}$			$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}$		
d_{exp}	d_{calc}	hkl	d_{exp}	d_{calc}	hkl
4,9240	4,9158	101	4,9133	4,9268	101
3,0856	3,0824	112	3,0856	3,0893	112
2,8776	2,8800	200	2,8846	2,8866	200
2,7600	2,7596	103	2,7664	2,7656	103
2,4871	2,4849	211	2,4871	2,4906	211
2,3587	2,3579	004	2,3633	2,3630	004
2,0351	2,0365	220	2,0384	2,0411	220
1,7941	1,7926	105	1,7949	1,7961	105
1,6991	1,6991	312	1,7004	1,7030	312
1,5756	1,5751	321	1,5791	1,5787	321
1,5412	1,5412	224	1,5448	1,5446	224
1,4401	1,4400	400	1,4423	1,4433	400
			1,3598	1,3607	330
$a = 5,7599 \pm 7 \cdot 10^{-4}$ $c = 9,4316 \pm 3,3 \cdot 10^{-3}$ $V = 312,92 \pm 1,9 \cdot 10^{-1}$			$a = 5,7731 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$ $c = 9,4518 \pm 3,8 \cdot 10^{-3}$ $V = 315,02 \pm 2,6 \cdot 10^{-1}$		

II.5.- ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

II.5.a.- Técnica experimental

Los espectros de absorción en el infrarrojo se han obtenido con un espectrofotómetro PERKIN ELMER modelo 325.

Las muestras se diluyeron con bromuro potásico al 20%, preparándose pastillas con presión de 12.000 Kg/cm^2 bajo vacío.

Los espectros en el infrarrojo lejano se han obtenido en un interferómetro de FOURIER BECKMANN modelo F-20.

Las muestras se diluyeron con polietileno al 4%, preparándose pastillas por compresión a 20.000 Kg/cm^2 bajo vacío.

Los espectros obtenidos se muestran en las figuras II.4 a II.7.

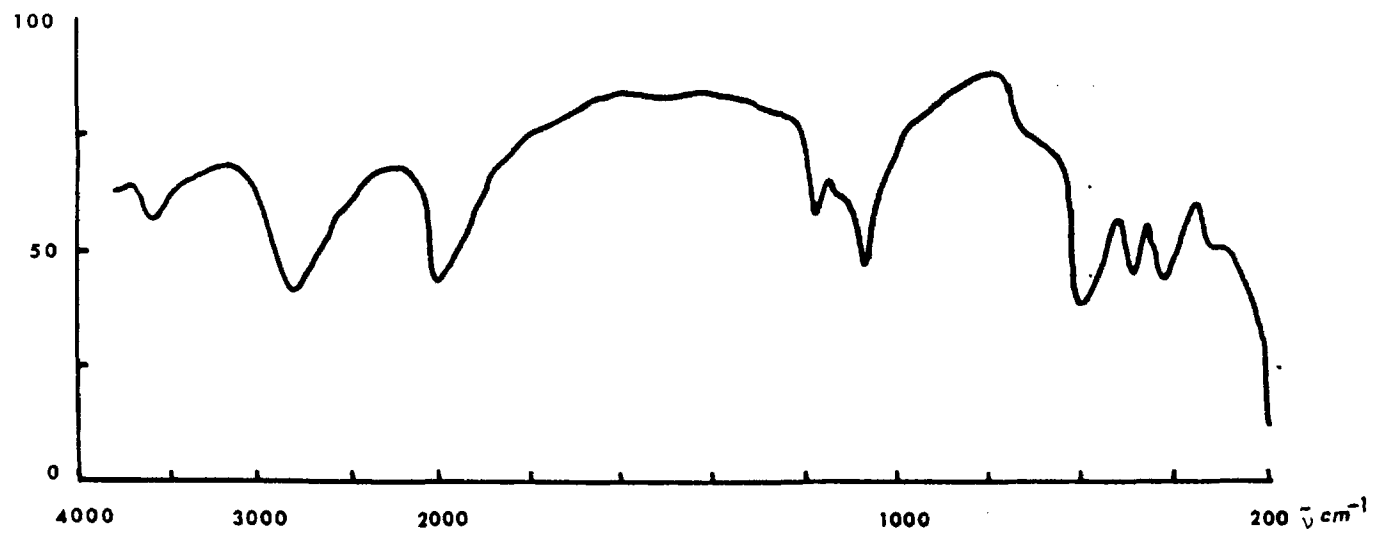


Figura II.4.- Espectro IR de la muestra M-3.

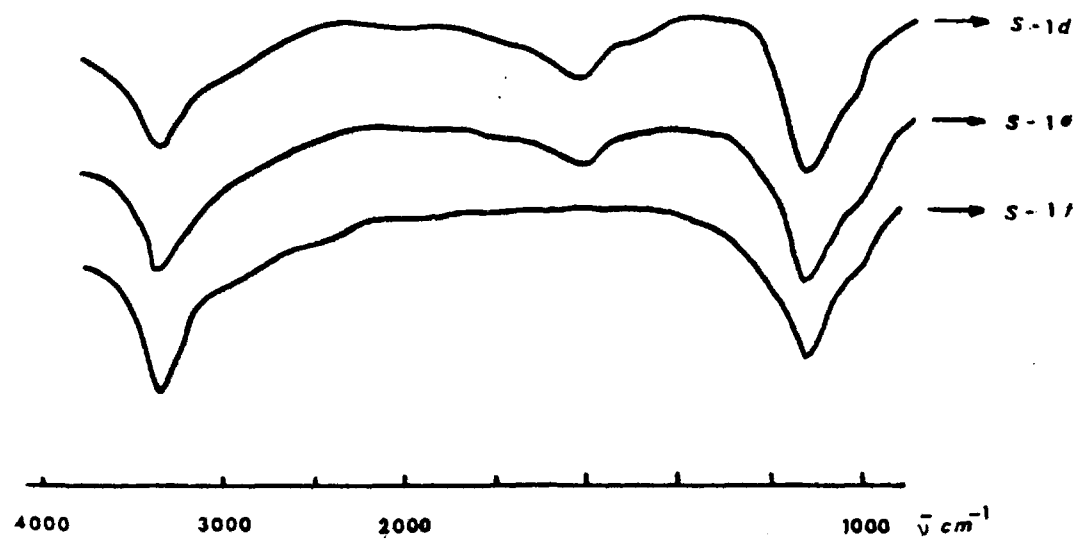


Figura II.5.- Espectros IR de la muestra S-1 d ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), S-1 e ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$)
y S-1 f ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{H}_2\text{O}$).

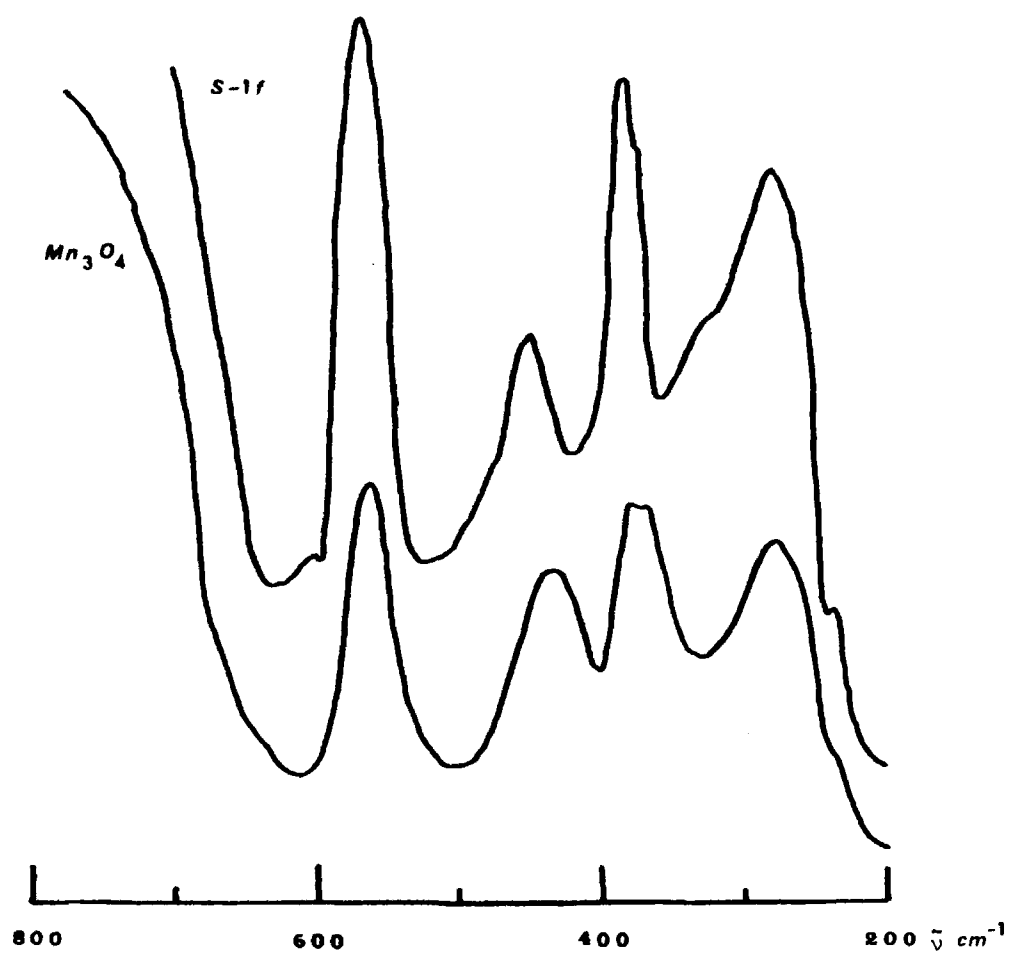


Figura II.6.- Espectros IR de las muestras S-1 f ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{H}_2\text{O}$)
y Mn_3O_4 .

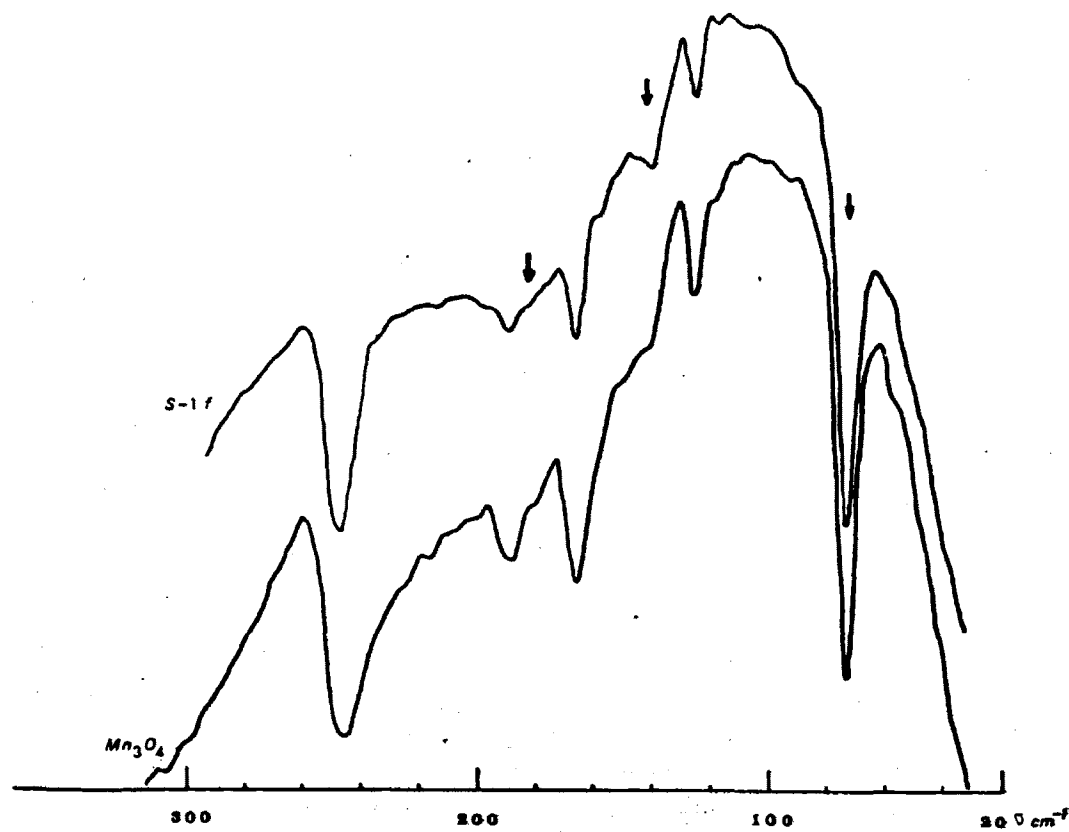


Figura II.7.- Espectros en el IR lejano de las muestras S-1 f ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{H}_2\text{O}$) y Mn_3O_4 . Las flechas indican la posición de las bandas de absorción correspondientes al polietileno.

II.6.- MEDIDAS MAGNETICAS.

II.6.a.- Técnica experimental

Las determinaciones fueron realizadas en una balanza de GOUY a 25°C, empleando como patrón tetraciano cobaltato (III) de mercurio (II)..

II.6.b.- Resultados experimentales

En la tabla II.15 figuran las susceptibilidades gramo determinadas para los productos que se citan, procedentes de la descomposición térmica de las muestras de la Serie 1.

TABLA II. 15.-

<u>Composición</u>	<u>$\chi \cdot 10^6$ u.e.m.c.</u>
$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	64,45
$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$	63,80
$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$	61,12

II.7.- ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

II.7.a.- Técnica experimental

Los espectros de R.M.N. fueron realizados en el Instituto de Edafología del C.S.I.C., en un aparato VARIAN DP-60 equipado con una unidad de baja frecuencia variable, operando a 14 megahertzios.

II.7.b.- Resultados

En la figura II.8 se muestran los espectros obtenidos para las muestras S-1 d, S-1 e y S-1 f, de composiciones $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$, con $n = 1$ (S-1 d), $n = 0,6$ (S-1 e) y $n = 0,2$ (S-1 f).

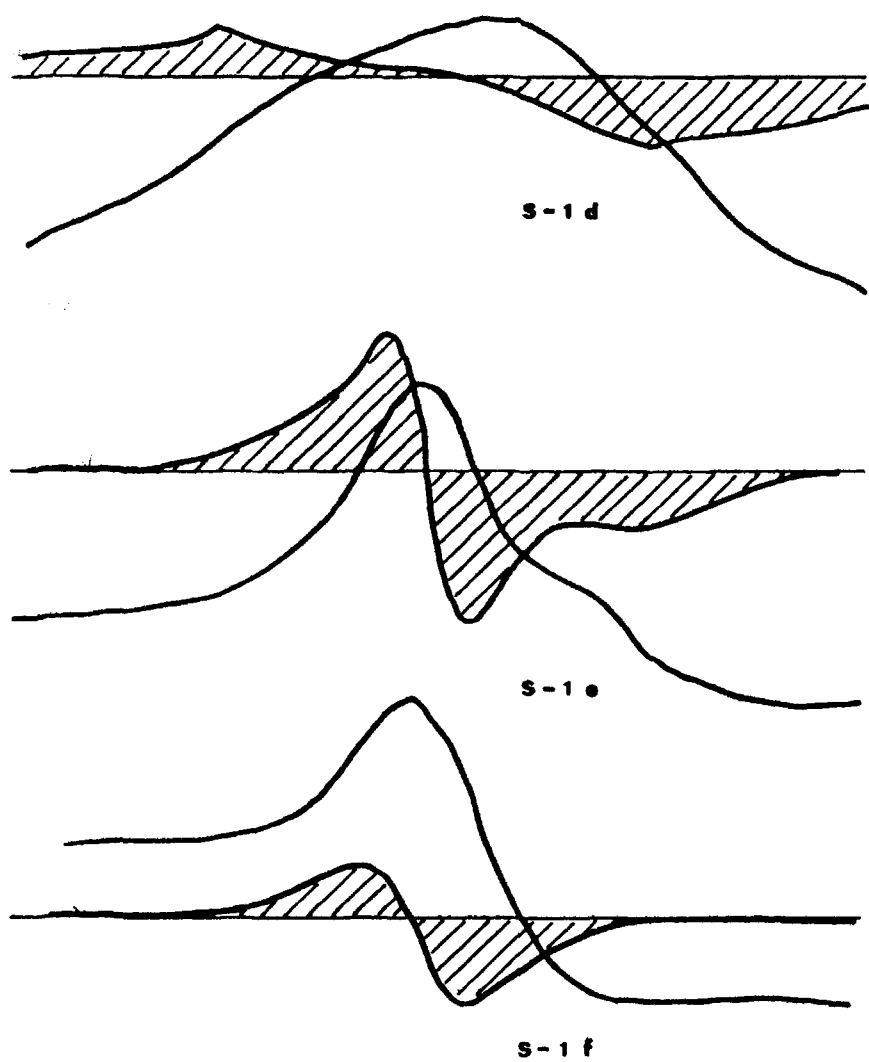


Figura II.8.- Espectros de RMN (curvas diferencial e integral) de las muestras S-1 d, e y f.

II.8.- MICROSCOPIA ELECTRONICA:

II.8.a.- Introducción

Se han estudiado, mediante el concurso de ésta técnica, las muestras de síntesis pertenecientes a las Series 1 y 3 y las de origen mineral M-1, M-2 y M-3. El estudio de las muestras de síntesis no condujo a resultados de especial relevancia, obteniéndose en todos los casos diagramas de difracción con los círculos característicos de los materiales policristalinos, cuyos espaciados mostraron buena concordancia con los obtenidos en rayos X.

Las muestras minerales, en cambio, suministran diagramas de difracción nítidos, por lo que hemos efectuado una detallada caracterización de dichos productos. En aras de una mayor claridad y continuidad en la exposición del conjunto de los datos obtenidos, presentamos en este capítulo los resultados correspondientes a las muestras M-2 y M-3, en tanto que los obtenidos con la muestra M-1, utilizada como producto de partida para las reducciones con hidrógeno, se presentan en el capítulo correspondiente, V de esta memoria.

II.8.b.- Técnica experimental

Hemos utilizado un microscopio electrónico de alta resolución SIEMENS, modelo ELMISKOP 102, con un rango de tensiones de aceleración que comprende seis valores, desde 20 Kv hasta 125 Kv, equipado con un portarrejillas goniométrico de doble inclinación hasta un máximo de $\pm 45^\circ$ y desplazamiento vertical de 2 mm. La tensión de trabajo fue, en todas las experiencias, de 100 Kv.

Las muestras fueron finamente molidas y posteriormente dispersadas en butanol-1 mediante un baño ultrasónico. Los fragmentos cristalinos se colocaron sobre una rejilla de cobre cubierta por una película de polivinilformal, en cuya superficie se había depositado -mediante la utilización de un evaporador- una capa de carbón como soporte.

Para la interpretación de los diagramas de difracción se han elaborado los programas de cálculo que se presentan en el apéndice de la presente memoria, desarrollados para ser utilizados con una calculadora de bolsillo TEXAS INSTRUMENTS, modelo TI-59.

II.8.c.- Caracterización de la muestra M-2

Los cristales de esta muestra, identificada por difracción de rayos X como manganita, poseen la morfología que se presenta en la figura II.9. Cuando se observa este producto en el microscopio electrónico es fácil provocar -aunque difícil controlar- su descomposición térmica bajo la acción del haz. En experiencias de este tipo hemos podido observar que la descomposición tiene lugar de una manera rápida, con formación de gran número de poros. En las figuras II.10 y II.11 se muestran los diagramas de difracción de unos de estos cristales antes y después de la descomposición. En tanto que en la primera de estas figuras aparecen sólo los máximos de difracción correspondientes a la manganita, según el eje de zona $\{010\}$, en la segunda de estas fotografías se observa una notable alteración del diagrama de difracción, apreciándose con facilidad la existencia de unas manchas mucho más intensas que otras. Este diagrama corresponde a la superposición de las difracciones de manganita (según el eje de



Figura II.9.- Micrografía de un cristal de la muestra M-2. x 65000

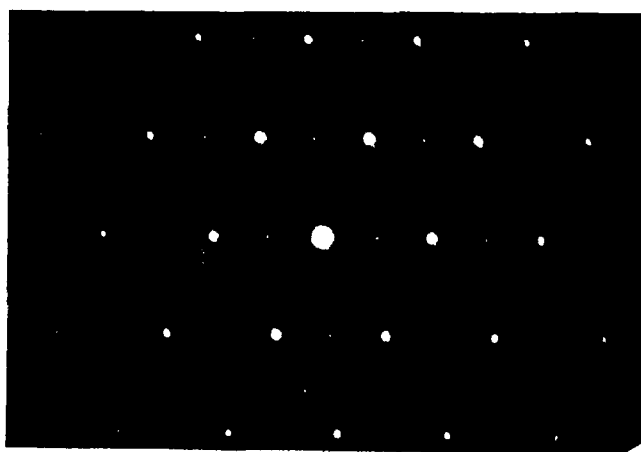


Figura II.10.- Difracción de electrones de γ -MnOOH según el eje de zona $\{010\}$.

zona $\{1\bar{1}1\}$) y del óxido (bien $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ó Mn_3O_4) con estructura tipo espinela, según el eje de zona $\{10\bar{1}\}$. Los máximos de mayor intensidad corresponden a aquellas reflexiones comunes a ambas estructuras, en tanto que las manchas de menor intensidad son las correspondientes a una u otra estructura, según se muestra en la figura II.12, en que se han asignado los índices correspondientes a los planos responsables de dichas difracciones en ambas estructuras.

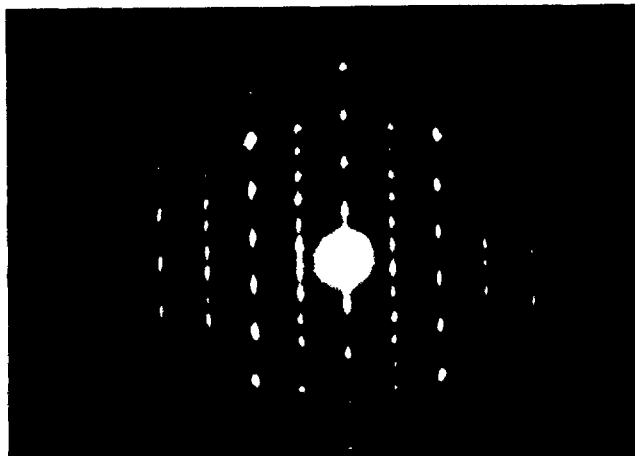


Figura II.11.- Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la muestra M-2 después de su descomposición bajo la acción del haz electrónico.

No obstante, conviene señalar que para la espinela obtenemos, a partir de los espaciados medidos en la fotografía, una relación, $c/a = 1,56$, ligeramente menor que la correspondiente a $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ó Mn_3O_4 , para los que la bibliografía⁽⁴¹⁾ suministra un valor de $c/a = 1,64$.

En este proceso de transformación manganita \rightarrow espinela bajo la acción del haz electrónico, tiene lugar la formación de poros paralelos a la dirección 110, como indica el *streaking* (alargamiento de las manchas) a lo largo de \vec{g}_{110} , y como se puede ver en la micrografía que se presenta en la figura II.13, correspondiente al cristal cuya difracción hemos analizado.



Figura II.13.- Micrografía correspondiente a la muestra M-2 parcialmente descompuesta. $\times 800000$.

En la figura II.14 se muestra el diagrama de difracción de un cristal similar, en que también puede observarse la existencia simultánea de los máximos de difracción correspondientes a ambas estructuras según los ejes de zona $\{1\bar{1}0\}$ (γ -MnOOH) y $\{010\}$ (espinela), siendo también perceptible (aunque menos acusado que en el caso

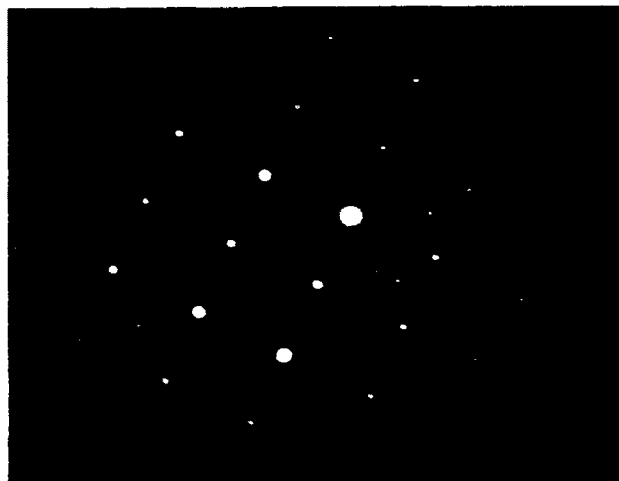


Figura II.14.- Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la muestra M-2 después de su descomposición bajo la acción del haz electrónico.

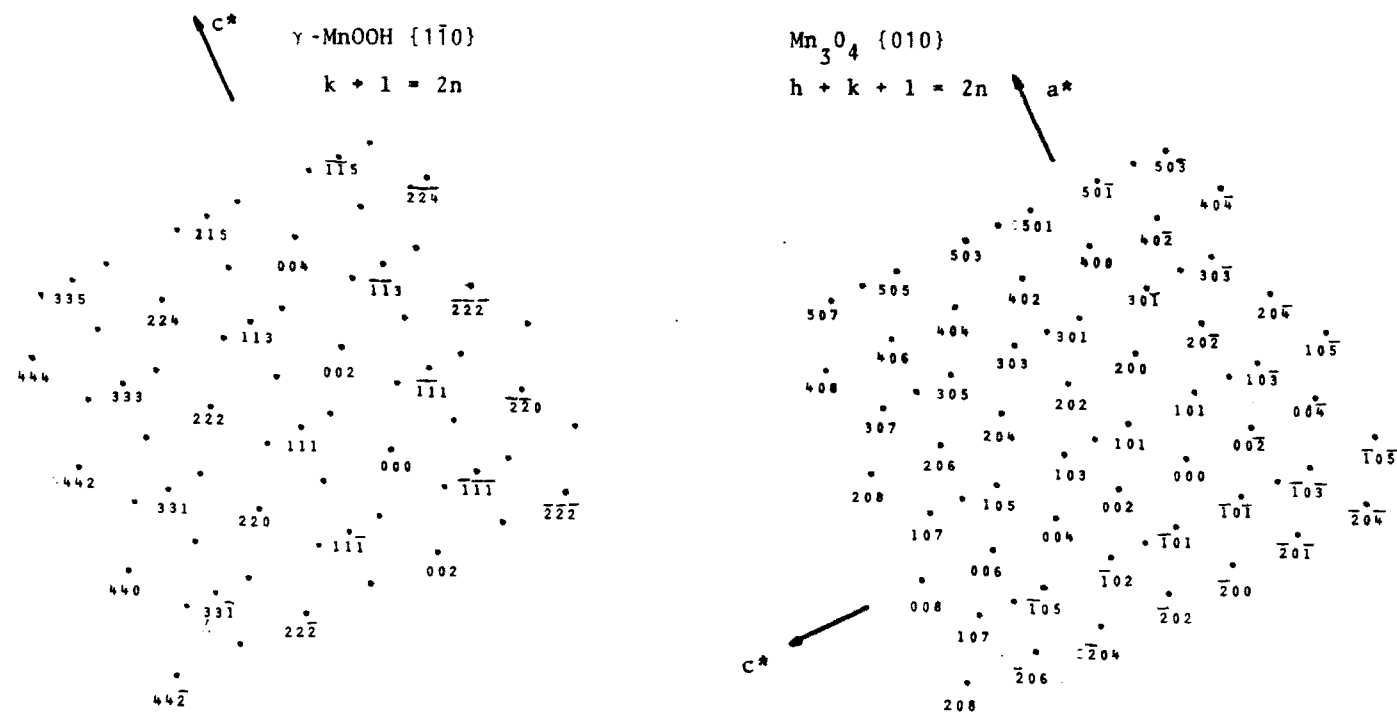


Figura II.15.- Asignación de índices al diagrama de difracción de la figura II.14.

anterior) el *streaking* en la dirección del vector \vec{g}_{110} .

En la determinación de los parámetros reticulares encontramos nuevamente un acortamiento en el eje c, con relación axial $c/a = 1,57$.

II.8.d.- Caracterización de la muestra M-3

El estudio por microscopía electrónica de la muestra mineral procedente de TERUEL, M-3, suministra los diagramas de difracción que se presentan en las figuras II.16 y II.17, según los ejes de zona $\{10\bar{1}\}$ y $\{001\}$ de la manganita. En la segunda de estas figuras se

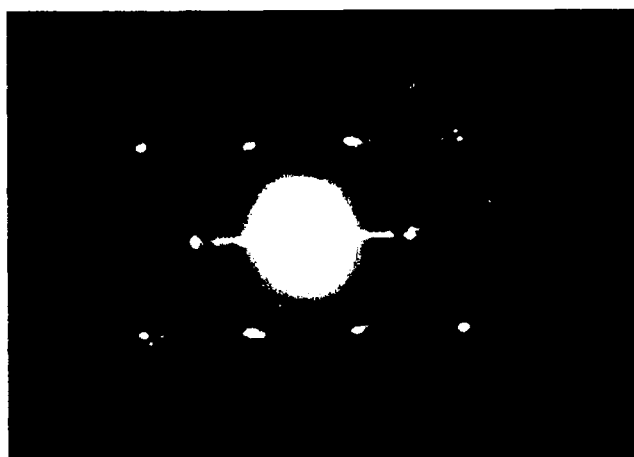


Figura II.16.- Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la muestra M-3. Eje de zona $\{10\bar{1}\}$.

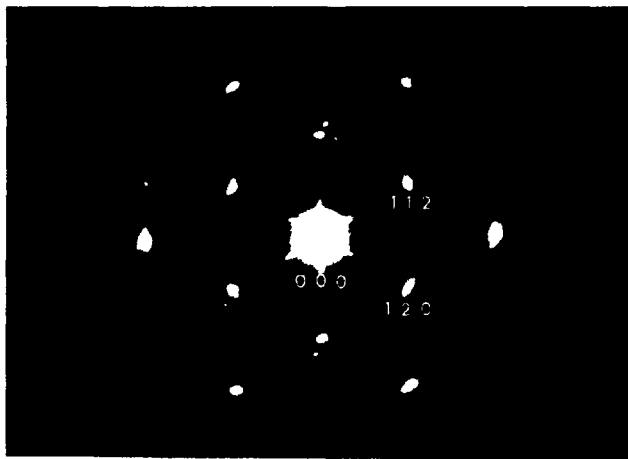


Figura II.17.- Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la muestra M-3. Eje de zona {001}.



Figura II.18.- Micrografía correspondiente al cristal de la figura II.17. x 100000.

aprecia la existencia de *streaking* en tres direcciones, lo que sugiere la existencia de defectos, tal y como se pone de manifiesto en la micrografía que se muestra en la figura II.18, correspondiente al mismo cristal.

Asimismo se han obtenido en esta muestra algunos diagramas de difracción característicos de la estructura espinela, como el que se muestra en la figura II.19, según el eje de zona $\{010\}$ de dicha estructura. La determinación de la relación axial, c/a , conduce a un valor de 1,54, que, como en el caso de la muestra M-2, es inferior al teórico de 1,64.

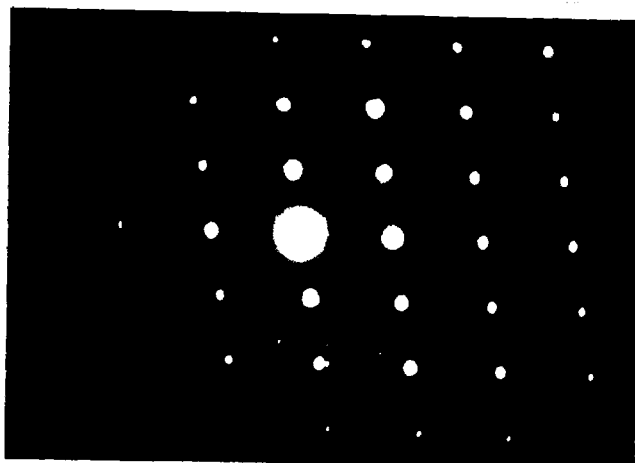


Figura II.19.- Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la muestra M-3. Eje de zona $\{010\}$ espinela.

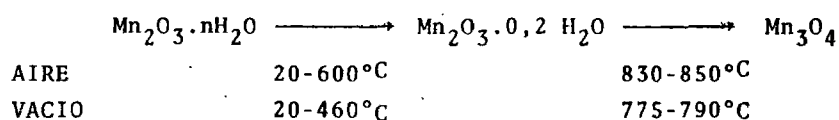
II.9.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Como ya hemos indicado en el apartado II.1 de este capítulo, las muestras de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-MnOOH}$ se han obtenido siguiendo distintos procedimientos descritos en la bibliografía. Resulta interesante el hecho de que compuestos con estructuras aparentemente tan diferentes (espinela y manganita) puedan resultar casi indistintamente, e incluso -tal es el caso de las muestras S-2- simultáneamente, como consecuencia de pequeñas variaciones en el método de preparación. Efectivamente, MOORE et al.⁽¹¹⁾ han descrito la aparición de un compuesto con estructura de espinela en la síntesis de $\gamma\text{-MnOOH}$ y FEITKNECHT y MARTI⁽²⁵⁾ han publicado un estudio sobre la influencia que el pH, la concentración y el tipo de agente oxidante utilizado ejercen sobre la composición y estructura del producto resultante.

En las preparaciones que hemos efectuado de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, por oxidación con H_2O_2 de disoluciones de MnSO_4 y posterior precipitación con NH_4OH , el producto obtenido retiene siempre cantidades de agua que oscilan entre 0,20 y 1,28 moles por mol de Mn_2O_3 , resultados que son concordantes con los citados en la bibliografía y que van desde 0,18 (MOORE) hasta 1,08 (FEITKNECHT). La cristalinidad de las muestras es muy baja en todos los casos, lo que también está de acuerdo con los antecedentes bibliográficos. MOORE⁽¹¹⁾ llega incluso a referirse a la desaparición total de la estructura cristalina del $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ después de un tratamiento en aire a 250°C durante 100 horas. La prolongación del tratamiento por más tiempo provoca la aparición de la fase $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$.

Los resultados de los análisis termogravimétricos represen-

tados en la figura II.1 indican que la eliminación de este agua se produce de manera escalonada, de acuerdo con el siguiente esquema:



El análisis térmico diferencial, realizado en aire, presenta, según puede verse en la figura II.1, efectos endotérmicos acompañando a este proceso de deshidratación, con un pequeño efecto exotérmico, centrado hacia 270°C.

Como puede verse, las transformaciones son las mismas en aire y en vacío, aunque en estas últimas condiciones ocurren a temperaturas algo más bajas, como lógicamente (por tratarse de un proceso en el que se elimina una fase gaseosa) era de esperar.

Resulta, por otra parte, notable el hecho de que en ningún caso hemos observado la formación de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ anhidro. Los diagramas de difracción de rayos X permanecen inalterados a lo largo de todo el proceso, siendo únicamente observable un ligero aumento en el grado de cristalinidad.

No son muchos los casos citados en la bibliografía de deshidratación que ocurren a temperaturas tan altas como los 830°C a que comienza la última etapa de nuestro proceso en aire⁽⁴²⁾. En tales casos, se trata de grupos -OH con escasa o ninguna interacción entre ellos, lo que justifica la dificultad de su eliminación. Por otra parte, la pérdida gradual de peso observada en la primera parte del termograma, a temperaturas relativamente bajas, parecería corres-

ponder a la eliminación de moléculas de agua provenientes probablemente de la superficie.

Es posible obtener información adicional acerca de la existencia de H_2O ó grupos $-OH$ por medio de la espectroscopía en el infrarrojo. Los espectros obtenidos son de escasa calidad, debido al hecho de que las muestras son de color pardo muy oscuro, lo que origina una fuerte absorción.

En la figura II.5 se presenta el espectro IR del $\gamma-Mn_2O_3$, pudiendose observar en él, en la región de $1000-4000\text{ cm}^{-1}$, tres bandas anchas, poco definidas, cuya posible asignación figura en el siguiente cuadro:

N° ondas cm^{-1}	Asignación
3400	$\nu-OH$
1620	$\delta-HOH$
1110	$\tau-OH$

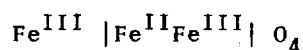
Cuando, como ocurre en este caso, la banda correspondiente a la $\nu-OH$ es más intensa que la $\delta-OH$, ello suele indicar la existencia simultánea de H_2O y grupos $-OH$ ⁽⁴³⁾. Esto parece quedar confirmado por el hecho de que en el espectro correspondiente a $Mn_2O_3 \cdot 0,2 H_2O$ la banda situada hacia 1620 cm^{-1} prácticamente ha desaparecido.

Hemos intentado confirmar la existencia de estos grupos $-OH$ mediante el concurso de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear. Si bien el paramagnetismo de las muestras provoca un ensanchamiento de las líneas de resonancia, con lo que los espectros

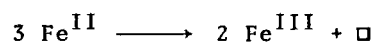
son de difícil interpretación, el doble cambio de pendiente que se aprecia en el espectro representado en la figura II.8, correspondiente a la muestra de composición $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}$ (S-1 e) parece sugerir la existencia de dos tipos de protones diferentes, pertenecientes a grupos -OH distintos desde un punto de vista estructural, aunque no puede excluirse la existencia de un doblete correspondiente a moléculas de agua con escasa libertad de movimiento. Por el contrario en el espectro correspondiente a la muestra de composición $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}$ (S-1 f), solamente se aprecia la existencia de un tipo de protones, pertenecientes a grupos -OH que prácticamente no interaccionan.

Estos resultados parecen indicar que el material que hemos obtenido no es un óxido hidratado sino que se trata, en realidad, de un oxihidróxido no descrito en la bibliografía hasta el presente momento. Podemos, no obstante, proponer un modelo estructural basándonos en la analogía del sistema Mn_3O_4 - $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ con el sistema Fe_3O_4 - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, analogía para la que se encuentran abundantes referencias bibliográficas.

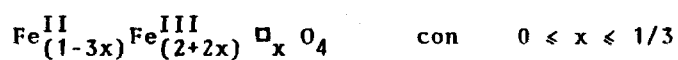
Efectivamente, la magnetita, Fe_3O_4 , es una espinela (II, III), inversa, que podemos formular



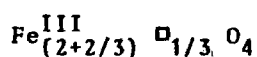
La oxidación de Fe^{II} a Fe^{III} va acompañada de la formación de vacantes, de acuerdo con:



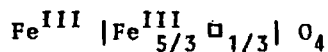
lo que origina una fase no estequiométrica, de fórmula general:



Hasta 1952 se consideraba que para $x = 1/3$, la composición de dicha fase:

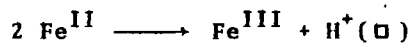


o, mejor,

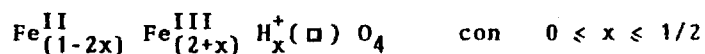


correspondía a la espinela $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

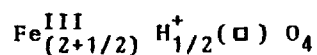
Sin embargo, si la oxidación de Fe^{II} a Fe^{III} va acompañada de la introducción de protones en las vacantes resultantes, el proceso se formularía, para mantener la neutralidad eléctrica del conjunto:



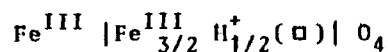
lo que originaría una nueva fase



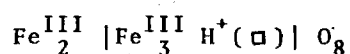
y para $x = 1/2$ (oxidación completa de Fe^{II} a Fe^{III}), tendríamos



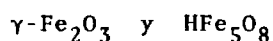
o, mejor,



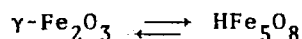
equivalente a



correspondiente a un oxihidróxido de composición HFe_5O_8 . En tal caso, el denominado " $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ " sería una fase con estructura espinela, comprendida entre las composiciones límites

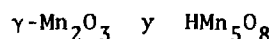


lo que podemos escribir abreviadamente



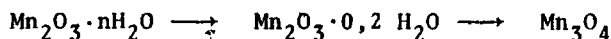
Tal sistema ha sido citado por BRAUN⁽⁴⁵⁾, VAN OOSTERHOUT y ROOJTMANS⁽⁴⁶⁾ entre otros autores. Similar es el caso de las espinelas LiFe_5O_8 y LiAl_5O_8 , en donde las vacantes son ocupadas por iones Li^+ ⁽⁴⁷⁾.

Puesto que, salvando el hecho de que la hausmannita, Mn_3O_4 , es una espinela normal tetragonalmente distorsionada, debido al efecto Jahn-Teller, la relación estructural, $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ se describe siempre como análoga a la existente entre $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 ⁽⁴⁸⁾, una satisfactoria explicación de los datos suministrados por el análisis termogravimétrico y la espectroscopía en el IR y de RMN consistiría en admitir la existencia de una fase espinela comprendida entre los límites



análoga a la anteriormente descrita para los óxidos de hierro.

En efecto, las pérdidas de peso observadas en el termograma de acuerdo con el esquema



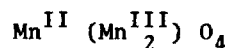
podrían ahora ser explicados en forma



ya que HMn_5O_8 es equivalente a $5/2$ de $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}$.

Por otra parte, la introducción de los protones en las vacantes de la estructura, explicaría el aumento en el volumen de celda calculado para $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}$, $315,02 \text{ \AA}^3$, ligeramente superior a $314,41$ que es el citado en la bibliografía para Mn_3O_4 .

Sin embargo, la analogía con el caso de los óxidos de hierro no puede ser completa, ya que la espinela " $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ " presenta en su diagrama de difracción de rayos X unas reflexiones extras, que se han interpretado ⁽⁴⁶⁾ en función de la ordenación de las vacantes con la consiguiente aparición de una superestructura. No obstante, el Mn_3O_4 es una espinela normal



y el proceso de oxidación debería, al menos en principio, producir vacantes en los huecos tetraédricos, por lo que podríamos esperar la aparición de una superestructura similar a la de " $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ " que quedaría, naturalmente, reflejada en el diagrama de difracción de rayos X. Sin embargo, no hemos podido observar experimentalmente ninguna reflexión adicional, lo que puede deberse a la escasa cristalinidad de

las muestras, o a que las vacantes se encuentran desordenadas como consecuencia de procesos de difusión.

Numerosos trabajos recientes ⁽⁴⁹⁾ revelan a la espectroscopía infrarroja como un valioso auxiliar para la resolución de problemas como el planteado. En efecto, las bandas de absorción de una fase ordenada son más numerosas y definidas que las bandas de la fase desordenada correspondiente, como se ha podido confirmar en gran número de casos. Ello se puede justificar si tenemos en cuenta que en una fase ordenada todas las celdillas unidad son idénticas y esta identidad en la disposición de los iones implica la identidad de los acoplamientos vibracionales. Por el contrario, en una fase desordenada, el carácter estadístico de la distribución de los iones implica la no identidad de las celdillas y, por tanto, los acoplamientos vibracionales y las frecuencias que de ellos resultan varían ligeramente de unas celdillas a otras, lo que se traduce en la práctica por una pérdida de definición de las bandas de absorción.

Aunque la información de este tipo, obtenida por espectroscopía de transmisión sobre pastillas de KBr, no puede ser tratada con el mismo rigor que la extraída de un diagrama de difracción de Rayos X ⁽⁵⁰⁾, no es en absoluto despreciable desde el punto de vista estructural, sobre todo, teniendo en cuenta que tales reglas semiempíricas han sido establecidas sobre la base de numerosos estudios realizados sobre sistemas que presentan fases ordenadas y desordenadas.

Efectivamente, los espectros IR de HMn_5O_8 en la región -

20 - 1000 cm^{-1} que se muestran en las figuras II.5 y II.6, presentan un reducido número de bandas poco definidas, lo que parece confirmar que en HMn_5O_8 , a diferencia de HFe_5O_8 , las vacantes se encuentran desordenadas.

No obstante, y por las razones antes expuestas, tal conclusión debe ser contemplada con muchas reservas y dista de ser definitiva, en tanto no se pueda obtener información adicional sobre el tema.

Por lo que a la síntesis de $\gamma\text{-MnOOH}$ se refiere, parece - que el método más recomendable es la oxidación en corriente de aire de una suspensión de hidróxido de manganeso (II). Los diagramas de difracción de rayos X (tabla II.8) confirman la identidad del compuesto así obtenido con la manganita mineral. El análisis químico muestra una composición $\text{MnOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde n oscila entre 0 y 0,18.

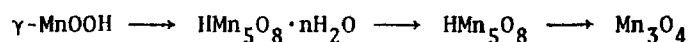
Los análisis termogravimétricos de este producto (fig.II.2) en aire y en vacío sugieren que en ambos casos las transformaciones que tienen lugar son

	$\text{MnOOH} \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3\cdot 0,2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$		
AIRE	20-450°C	525-610°C	820-840°C
VACIO	20-290°C	465-505°C	775-830°C

Las tres pérdidas de peso se producen acompañadas por efectos endotérmicos (figura II.2), centrados hacia 200, 560 y 830°C, - respectivamente, observándose un cuarto efecto, también endotérmico, muy marcado al final del primer proceso, entre 300 y 400°C para la

descomposición efectuada en aire.

A partir de la primera transformación desaparecen en el diagrama de difracción de rayos X los espaciados característicos de la manganita, apareciendo, en cambio, los característicos de la espinela Mn_3O_4 . De acuerdo con el modelo estructural propuesto para la fase espinela, estas transformaciones podrían formularse:



Encontramos aquí que, en oposición con los datos que aparecen en la bibliografía (51), la descomposición térmica de la manganita conduce, tanto en aire como en vacío, a la fase espinela. Este hecho parece estar apoyado por la información complementaria que suministra la microscopía electrónica.

Efectivamente, como se dijo en el apartado II.8 de este capítulo, se han estudiado con el concurso de esta técnica las muestras de origen mineral. También este estudio pone de manifiesto la transformación estructural.



ya observada en el proceso de descomposición térmica. Resulta notable el hecho de que en el proceso de descomposición de la manganita en el microscopio electrónico, aparezcan diagramas de difracción como los mostrados en las figuras II.11 y II.14 en los que se produce la concordancia de reflexiones correspondientes a ambas fases (manganita y espinela); no puede descartarse la posibilidad de que se estén observando dos cristales superpuestos, pero la coincidencia en

la orientación de dichos cristales sería poco probable. Una explicación más verosímil supondría admitir que la transformación se produce de manera topotáctica.

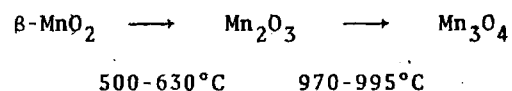
El término "topoquímica" fue por primera vez introducido por KOHLSCHÜTTER ⁽⁵²⁾ para describir reacciones en estado sólido en las que la naturaleza del sustrato ejerce una influencia específica sobre la cinética, mecanismo de reacción y propiedades del producto. Tales reacciones han sido extensivamente estudiadas por FEITKNECHT ⁽⁵³⁾ y KOHLSCHÜTTER ⁽⁵⁴⁾. Posteriormente, LOTGERING ⁽⁵⁵⁾ introdujo el término "topotaxia" para designar las reacciones químicas en estado sólido que conducen a un material de orientación cristalina correlacionada con la orientación cristalina del producto original. Recientemente, GÜNTHER y OSWALD ⁽⁵⁶⁾ denominan reacción topotáctica a aquella en que el producto se forma en una o varias orientaciones equivalentes con relación al cristal original, existiendo un cambio en la composición, y si la reacción puede transcurrir de forma completa.

Estos autores establecen que la topotaxia tiene su origen en una reducida energía de nucleación en posiciones específicas, comparada con la nucleación aleatoria. Esta disminución en la energía de nucleación puede ser debida a la conservación de algunos elementos estructurales en el sustrato de reacción y en el núcleo de la nueva fase, reduciendo la necesidad de difusión de los átomos participantes. Los elementos estructurales conservados pueden ser mono, bi o tridimensionales.

En el sistema Mn - O₂ - H₂ ya han sido descritas algunas transformaciones de este tipo. Así, por ejemplo, existe conservación de la red tridimensional de aniones en las transformaciones $\alpha\text{-MnOOH} \longrightarrow \gamma\text{-MnO}_2$ (57, 58, 59), $\text{Mn(OH)}_2 \longrightarrow \beta\text{-MnOOH}$ (60) y $\text{Mn}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{MnO}$ (60). Existe asimismo conservación de elementos estructurales, pero sólo en dos dimensiones, en la transformación $\delta\text{-MnOOH} \longrightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ (60).

La evidencia obtenida en nuestro caso parece sugerir que la transformación manganita \longrightarrow espinela es asimismo una reacción topotáctica que transcurre de manera que los planos 110 de la manganita son paralelos a los 001 de la espinela y los planos 001 de la manganita lo son asimismo a los 100 de la espinela.

En los que se refiere a la muestra mineral M-1, la caracterización por difracción de rayos X (tabla II.12) muestra que se trata de pirolusita, $\beta\text{-MnO}_2$. La descomposición térmica en vacío indica que las transformaciones que tienen lugar son



y la difracción de rayos X muestra la aparición de la estructura espinela a partir de la primera de estas transformaciones, lo que parece indicar que el " $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ " obtenido por este procedimiento correspondería al "límite anhidro" de la fase espinela cuyo modelo estructural hemos propuesto anteriormente.

Finalmente, en el estudio por microscopía electrónica de la muestra mineral M-3, identificada como manganita, se aprecia la existencia de numerosos defectos, orientados en tres direcciones, al parecer equivalentes; la existencia de estos defectos podría ser justificada si la manganita puede formarse de manera topotáctica - por oxidación de pirocroíta, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, con simetría hexagonal, y cuya ocurrencia simultánea con manganita en los yacimientos minerales ya ha sido descrita (61). En un estudio inicial que hemos efectuado por microscopía electrónica sobre $\text{Mn}(\text{OH})_2$ de síntesis no ha sido posible obtener evidencia alguna al respecto, por lo que el origen de tales defectos permanece, por el momento, sin explicar.

Merece, por último, un comentario la reducción en la relación axial c/a que se observa sistemáticamente en las estructuras de tipo espinela procedentes de la deshidratación de manganita. Tal disminución podría ser interpretada en función de una reducción parcial del Mn^{III} a Mn^{II} bajo la acción del haz electrónico. Tales procesos de reducción son frecuentemente observados en microscopía electrónica y fácilmente explicables si consideramos la reducción como un proceso en el que se ganan electrones. La distorsión tetragonal de la red de espinela dependería, entonces, de la cantidad de Mn^{II} presente en el cristal en estudio, con lo que quedaría así justificado el acortamiento en el eje c de la celdilla unidad de la estructura tipo espinela.

III. EVOLUCION DE LA TEXTURA DE $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
DURANTE LA DESHIDRATACION.

III.1.- ADSORCION DE GASES.

III.1.a.- Introducción.

De entre los muy diversos procedimientos existentes para el estudio de la superficie y textura de los sólidos ⁽⁶²⁾, hemos seleccionado el de la adsorción de gases como más apropiado al análisis de los problemas en estudio, y en particular de la microporosidad.

Es bien conocido que si un sólido previamente evacuado se pone en contacto con una atmósfera gaseosa, al cabo de un cierto tiempo un determinado número de moléculas del gas o los gases que componen dicha atmósfera se adsorben sobre la superficie del sólido.

La manera en que dichas moléculas permanecen unidas en la superficie viene determinada por la naturaleza de las fuerzas de interacción entre ambas y, en términos generales, se acostumbra a diferenciar entre Adsorción Física, a veces denominada Fisisorción y Adsorción Química o Quimisorción. Con tal nomenclatura se sugiere que en el primer caso únicamente intervienen fuerzas del tipo de Van der Waals, y se trata de un proceso exotérmico y espontáneo, mientras que en el segundo caso, se acepta la existencia de un enlace químico entre el adsorbato y el adsorbente.

Aunque es evidente que una teoría generalizada del enlace químico no admite este tipo de matices, dicha referenciación es a menudo conveniente y de ahí su común ocurrencia en la bibliografía.

Un aspecto interesante que confirma en cierto modo el interés de la diferenciación entre ambas es el de que, contrariamente a la fisisorción que es exotérmica, la quimisorción, como una reacción química cualquiera, puede ser exo o endotérmica.

En el conjunto de nuestro trabajo nos hemos servido esencialmente de la adsorción física. Dentro de ella, para un sistema sólido-gas determinado, la cantidad de gas que se adsorbe sobre la superficie del adsorbente es función de la presión del gas, la temperatura del sistema y el área del sólido accesible a las moléculas de gas. Este último factor depende del estado de subdivisión del sólido y, de manera especial, de la porosidad de las partículas (63), lo que se conoce como "textura porosa".

La relación entre la presión o concentración de la especie que se adsorbe en la fase gaseosa y su concentración en la superficie para una determinada temperatura, se conoce como isoterma de adsorción y se obtiene representando cantidades de gas adsorbidas en equilibrio con la fase gaseosa, frente a la correspondiente presión o presión relativa.

Sin embargo, y a pesar de los numerosos intentos realizados en el sentido de llegar a un mejor conocimiento del mecanismo y cinética de la adsorción en los distintos tipos de adsorbentes, no existe una función matemática capaz de reproducir los datos experimentales en un intervalo suficientemente amplio de presiones relativas, y cada una de las teorías que se han desarrollado en este sentido: LANGMUIR (64), B.E.T. (65) etc., se pueden únicamente rela

cionar de manera aceptable con el proceso de adsorción en un intervalo de presiones relativas que, por otra parte, varía notablemente de un sólido a otro⁽⁶⁶⁾.

III.1.b.- Aparato de adsorción

Se trata, en esencia, de un sistema gravimétrico para el estudio de reacciones de descomposición térmica en sólidos y determinación de propiedades de superficie de los mismos.

El montaje realizado queda esquematizado en la figura III.1. Consta de una bomba rotatoria de aceite (R), LEYBOLD, modelo V-360 CB, encargada de crear el vacío previo necesario para el funcionamiento de la bomba difusora (D) de aceite de silicona LEYBOLD, LEYBOJET 100/1. Un adecuado sistema de refrigeración impide el paso de vapores de aceite al resto del aparato. De esta forma se obtienen con facilidad presiones de 10^{-5} a 10^{-6} torr.

Para la medida de presiones se utilizan dos transductores de presión BELL&HOWELL, T_1 y T_2 , con rangos de operación 0-15 psi., (4-326-L227) y 0-0,5 psi., (4-353-0001), respectivamente. El control de vacío en el aparato se realiza mediante una cabeza penning (T_3), LEYBOLD 16292-Br 2, combinada con un dispositivo de lectura directa (LEYBOLD COMBITRON).

La línea de vacío tiene acceso a una electrobalanza CAHN, modelo RG, cuya elevada sensibilidad (hasta 0,1 μ g) garantiza la exactitud de las medidas realizadas. De los brazos de la balanza van suspendidos mediante hilo de platino de 0,1 mm de diámetro, sendos pocillos también de platino que actúan como platillos, en el

interior de tubos de vycor que soportan sin deformación temperaturas de 1500°C. La calefacción se realiza mediante un horno regulado (H), de CONTROLES DIGITALES, S.A., que mantiene ambos platillos a la misma temperatura.

El sistema se completa con un manómetro de mercurio (M), utilizado para el calibrado de los transductores de presión, y dos líneas para entrada de gases (Eg) y vapores (Ev).

Para la línea de alto vacío se han utilizado llaves de teflón SPRINGHAM, de forma que el recinto de medida queda exento de vapores de grasa o mercurio que pudieran perturbar las determinaciones realizadas.

Los transductores empleados consisten, en esencia, en un puente de resistencias alimentado a 10v.c.c., con salida de 0 a 50 mV. Para la medida de las tensiones de salida se emplea un milivoltímetro digital con escala de 0 a $\pm 19,99$ mV., NEWPORT 235.01, por lo que cuando la tensión de salida del transductor excede dicho valor se intercala en el sistema un divisor de tensión adecuado. Mediante un sistema de conmutación se alimenta uno u otro transductor, al mismo tiempo que se envía al milivoltímetro la salida de T_1 , T_2 ó de un termopar instalado en el interior de uno de los tubos de vycor que protegen los platillos, en las proximidades de la muestra. El diseño utilizado se presenta en la figura III.2.

Para la alimentación de los transductores se ha utilizado una fuente de tensión que suministra 10 v.c.c., construida en el taller de electrónica de esta Facultad, de acuerdo con el esquema que aparece en la figura III.3.

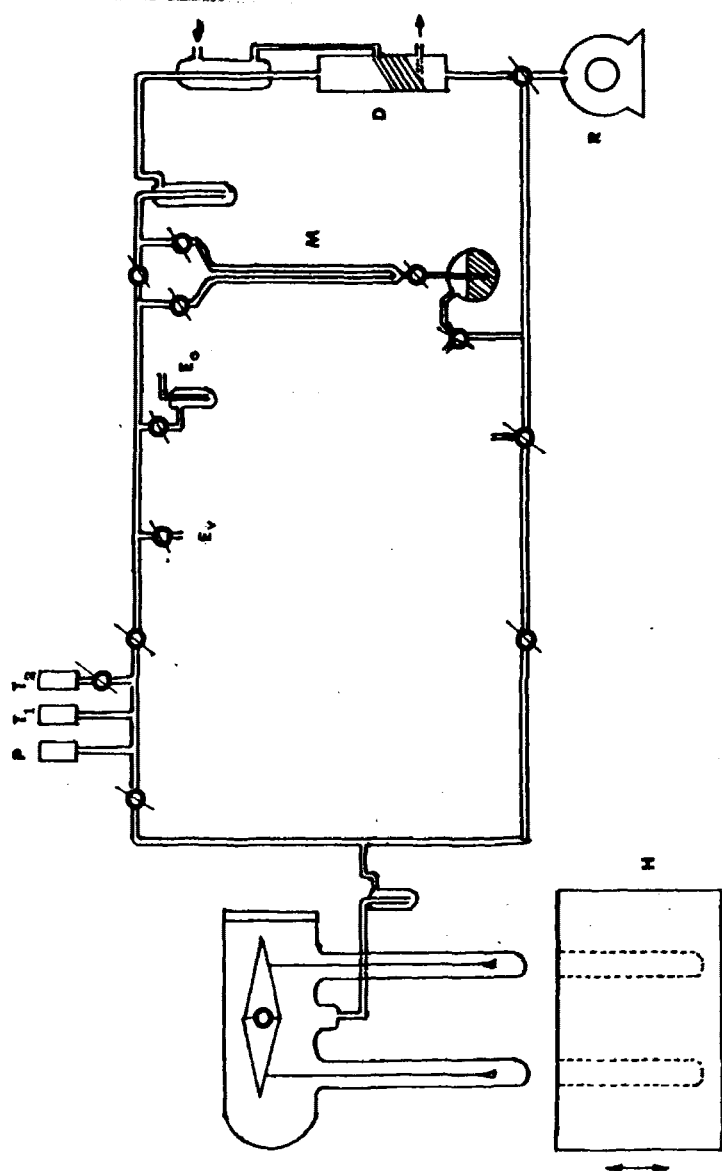


Figura III.1.1.- Esquema del aparato de adsorción.

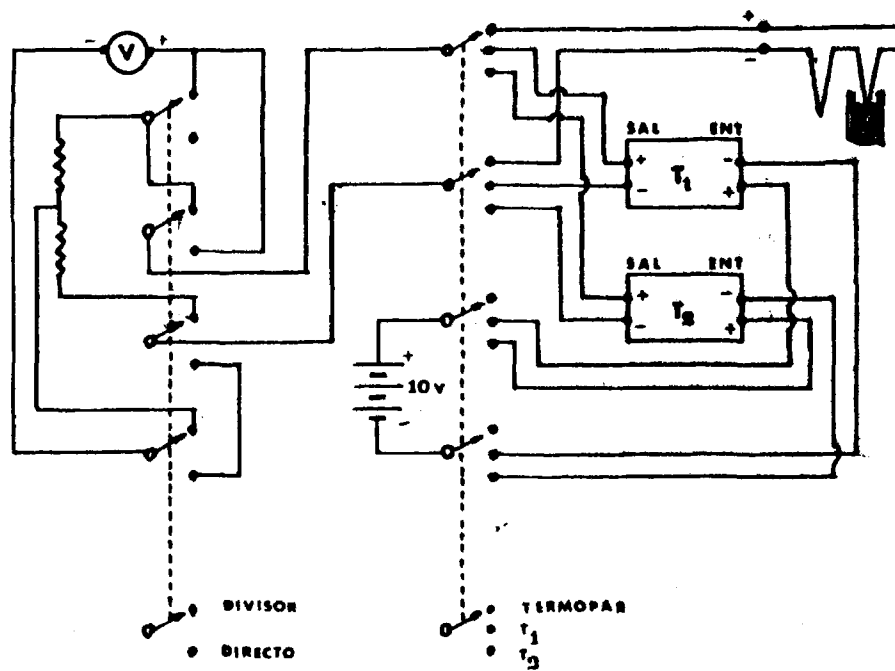


Figura III.2.- Esquema del divisor de tensión y selector de salida.

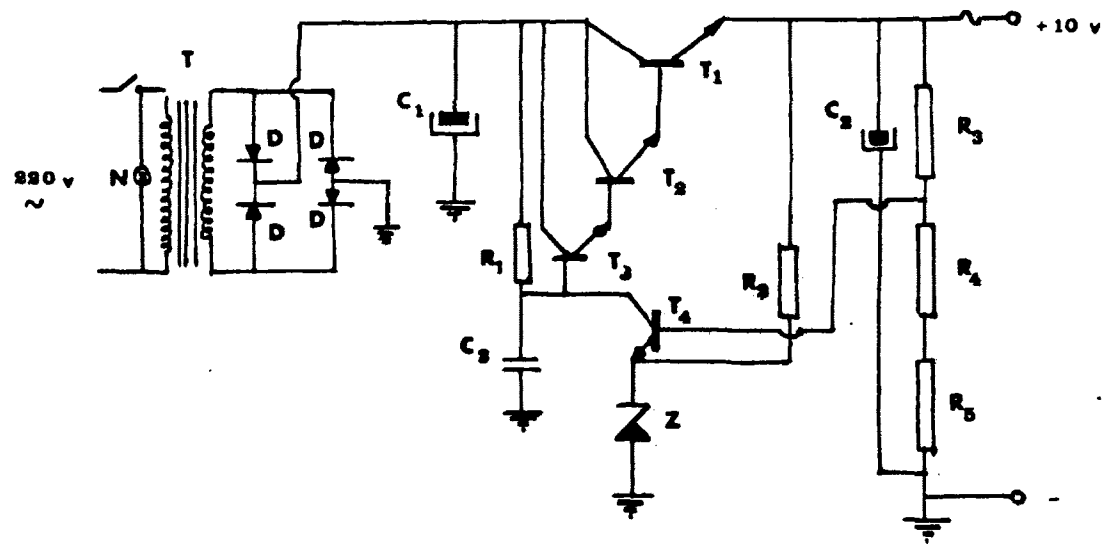


Figura III.3.- Esquema de la fuente de alimentación de los transductores.

III.1.c.- Calibrado de los transductores de presión.

El calibrado de los transductores se ha realizado mediante un manómetro de mercurio (M), leyendo la diferencia de alturas entre columnas con un catetómetro TORRES QUEVEDO modelo MB-49-22. Los resultados se ajustan por el método de mínimos cuadrados y se presentan en las tablas VI.1 a VI.3 del apéndice de la presente Memoria.

III.1.d.- Resultados.

A partir de una muestra de la serie 1, de composición -- $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 \text{H}_2\text{O}$, se han obtenido las isothermas de adsorción de N_2 a su temperatura de ebullición, correspondientes a los productos formados a medida que progresa la deshidratación. La muestra original se calentó a 550°C , deteniendo la descomposición por inmersión en un baño de N_2 líquido y determinando entonces la isoterma de adsorción. Una vez efectuada dicha determinación se repitió el proceso, para obtener así los parámetros texturales de los sucesivos productos de descomposición.

En las tablas VI.4 a VI.11 del Apéndice de la presente Memoria se indican los resultados de las determinaciones realizadas. En ellas X_{ads} representa la cantidad de N_2 adsorbido por gramo de muestra, expresado en gramos. P/P_0 representa la presión relativa en cada caso, ya que P es la presión de equilibrio y P_0 la presión de saturación del N_2 a la temperatura de la experiencia.

Las composiciones de las muestras se han asignado sobre -

la base de las pérdidas de peso.

En la figura III.4 se encuentran representadas las isotermas obtenidas. En ordenadas se ha representado X_{ads} y en abcisas P/P_0 . Todas ellas son del tipo II de la clasificación de B.D.D.T. (67).

A lo largo de todo el proceso, hasta alcanzar la composición $MnO_{1,33}$, los diagramas de difracción de rayos X permanecen inalterados e idénticos al de la muestra inicial, siendo únicamente observable un ligero aumento en el grado de cristalinidad.

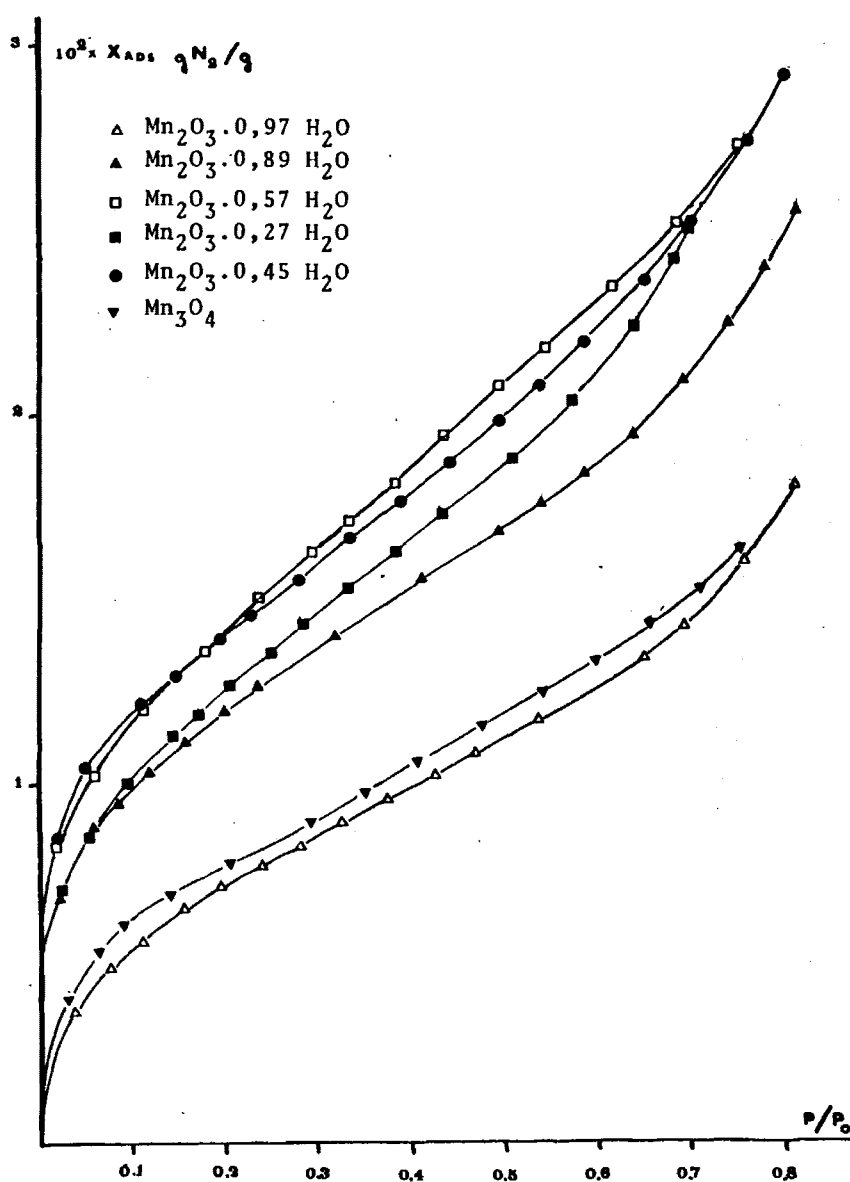


Figura III.4.- Isothermas de adsorci3n de N_2 sobre las muestras de la serie S-1.

III.2.- DETERMINACION DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA A PARTIR DE LAS
ISOTERMAS DE ADSORCION DE N_2 .

III.2.a.- Método B.E.T.

Fué propuesto por BRUNAUER, EMMET y TELLER⁽⁶⁵⁾ y supone una extensión del tratamiento de LANGMUIR⁽⁶⁴⁾ de la adsorción en monocapa a la multilaminar.

El método B.E.T. se desarrolla sobre la base de una superficie formada por una serie de *sitios* posibles de adsorción, energéticamente equivalentes, siendo a su vez cada molécula de la primera capa adsorbida un posible *sitio* para la adsorción de una nueva molécula de la segunda capa y, así, sucesivamente.

Dentro de cada capa existe un equilibrio dinámico entre las moléculas que pasan a la fase gas por unidad de tiempo y las que condensan sobre la capa inmediata inferior.

La energía de adsorción de las moléculas de la primera capa toma un determinado valor (característico del sistema) en tanto que para las capas sucesivas dicha energía se considera constante e igual al calor de condensación del adsorbato.

Según el tratamiento B.E.T., el resultado es una disposición sobre la superficie de *pilas* de moléculas que no interactúan lateralmente, y cuya distribución es tal que la energía del sistema es mínima.

Mediante el desarrollo matemático de dicho modelo se llega finalmente a la llamada ecuación B.E.T., que puede escribirse

en la forma:

$$\frac{P/P_o}{X(1-P/P_o)} = \frac{1}{cX_m} + \frac{c-1}{cX_m} \frac{P}{P_o} \quad \text{III.1}$$

donde,

P = Presión del gas en el equilibrio.

P_o = Presión de saturación del gas a la temperatura de la experiencia.

X = Cantidad de gas adsorbida por gramo de adsorbente.

X_m = Capacidad de la monocapa (cantidad de gas necesario para cubrir la superficie por una capa monomolecular)

c = Constante que relaciona el calor de adsorción en la primera capa, E_1 , con el de condensación, L , del adsorbato a esa temperatura, a través de la relación:

$$\frac{a_1 v_2}{a_2 v_1} \exp |(E_1 - L)/RT| \quad \text{III.2}$$

siendo a_1 y a_2 coeficientes de condensación en la primera y segunda capa y v_1 y v_2 las frecuencias de vibración de las moléculas adsorbidas en dirección normal a la superficie.

Si admitimos $v_1 = v_2$ y $a_1 = a_2$, la ecuación III.2 nos queda:

$$c = \exp |(E_1 - L)/RT|$$

de donde podemos calcular el denominado Calor Neto de Adsorción, $E_1 - L$, según

$$E_1 - L = RT \ln c$$

Sin embargo, este procedimiento supone despreciar el término $RT \ln (a_1 v_2 / a_2 v_1)$, ya que según la ecuación {III.2} el calor neto de adsorción viene dado por:

$$E_1 - L = RT \ln c - RT \ln \frac{a_1 v_2}{a_2 v_1}$$

De acuerdo con KEMBALL y SCHNEINER⁽⁶⁸⁾, el valor del factor $a_1 v_2 / a_2 v_1$ puede variar en un intervalo de 10^{-5} a 10, dependiendo del sistema en estudio.

La ecuación {III.1} muestra que la representación gráfica de $(P/P_0)/X(1-P/P_0)$ frente a P/P_0 debe suministrar una recta de cuya pendiente $(c-1)/cX_m$ y ordenada en el origen $1/cX_m$, se puede deducir el valor de la capacidad de monocapa X_m .

La superficie específica se puede calcular entonces mediante la expresión:

$$S_{\text{BET}} = \frac{X_m \cdot A_m \cdot N}{M}$$

donde N es el número de Avogadro, M el peso molecular del adsorbato y A_m el área ocupada por una molécula de adsorbato cuando se ha completado la monocapa. Para calcular este área BRUNAUER y EMMET admiten que la densidad de la película de gas adsorbido es igual a la del líquido resultante de la condensación de aquél y, por otra parte, que el empaquetamiento de las moléculas en el adsorbato líquido corresponde a una estructura compacta; con estos supuestos el área

A_m resulta ser:

$$A_m = 1,53 (M^2 V_{\text{esp}})^{1/3} A^2$$

donde M es el peso molecular del adsorbato y V_{esp} el volumen específico del adsorbato líquido, expresado en cm^3/g . En el caso del nitrógeno a su temperatura de ebullición, el valor generalmente aceptado por la bibliografía⁽⁶⁹⁾ es de:

$$A_m = 16,2 A^2$$

A partir de este valor, la superficie específica del sólido viene dada por:

$$S_{\text{BET}} = 6,023 \cdot 10^{23} \times 16,2 \cdot 10^{-20} \times \frac{X_m}{28,016} \text{ m}^2/\text{g}$$

es decir,

$$S_{\text{BET}} = 3,483 \cdot 10^3 X_m \text{ m}^2/\text{g}$$

III.2.b.- Resultados

En las tablas VI.4 a VI.11 del Apéndice de la presente memoria figuran los valores de $(P/P_0)/(1-P/P_0)$ y de P/P_0 deducidos de las isothermas de adsorción de N_2 a su temperatura de ebullición sobre las muestras en estudio. La aplicación de la ecuación B.E.T. ha permitido obtener los correspondientes valores de la superficie específica, que aparecen reflejados en la tabla III.1. El ajuste ha sido efectuado por el método de mínimos cuadrados, obteniéndose en todos los casos coeficientes de correlación superiores a 0,999 en el intervalo de presiones relativas generalmente aceptado como válido para la ecuación B.E.T. (0,05 - 0,35).

III.2.c.- Precisión de los resultados

La superficie específica del adsorbente la hemos calculado por aplicación de la ecuación de B.E.T. en un intervalo de presiones convenientemente escogido. Esta ecuación nos permite calcular X_m , cantidad de gas adsorbida, expresada en gramos por unidad de peso del adsorbente cuando está cubierto por una capa monomolecular de gas. Así, el número de moléculas que cubren la superficie de un gramo de muestra es:

$$N = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{28,013} \cdot X_m$$

La superficie ocupada por una molécula de nitrógeno, supuesto líquido, es de $16,2 \text{ \AA}^2$. Por tanto, la superficie de un gramo de muestra (superficie específica del adsorbente) será

$$S = N \cdot 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{g}$$

y, puesto que S resulta ser igual a una constante multiplicada por X_m , el error relativo que afectará a la medida de superficie será

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta X_m}{X_m}$$

X_m se calcula a partir de la pendiente de la isoterma de B.E.T., que vale

$$\frac{1}{X_m} - \frac{1}{cX_m}$$

y, dado que $1/cX_m$ es pequeño comparado con $1/X_m$, se puede despreciar en el cálculo de errores; como la pendiente de una recta queda de--

terminada por dos puntos, se puede escribir

$$\frac{1}{X_m} = \frac{x_2 - x_1}{P_2/P_0 - P_1/P_0}$$

resultando entonces:

$$\frac{\Delta X_m}{X_m} = 2 \frac{\Delta X}{X} + 2 \frac{\Delta P}{P}$$

admitiendo un límite máximo de error, en el que todos los errores se suman.

Puesto que X es del orden de $7 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ y ΔX viene determinado por la precisión de la balanza, superior a $5 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ en la escala utilizada,

$$\frac{\Delta X}{X} = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

Por otra parte, $\Delta P/P$ se puede determinar a partir de los valores obtenidos al efectuar el ajuste por el método de mínimos cuadrados en el calibrado de los transductores de presión. Resulta así

$$\frac{\Delta P}{P} = 3 \cdot 10^{-4}$$

y, por tanto,

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta X_m}{X_m} = 3,4 \cdot 10^{-3}$$

Así pues, el error relativo máximo en las medidas de superficie es de 3%., aproximadamente.

La técnica experimental utilizada lleva aparejada una fuente de error que, por manifestarse sólo en la región de presiones relativas altas, no se refleja en las medidas de superficie. Efectivamente, utilizando -como en nuestro caso- una microbalanza electrónica, CUTTING^(70,71) ha encontrado que en la región de presiones relativas altas las cantidades adsorbidas de nitrógeno son menores que las que se pueden determinar mediante una técnica convencional. Ello es debido a que se establece un gradiente que hace que la temperatura de la muestra sea algo más alta (aproximadamente, 1K) que la del baño.

TABLA III.1.- Valores de los parámetros texturales determinados por aplicación de los métodos de B.E.T., SING y DUBININ.

Composición	S_{BET} m^2/g	PATRON: $Mn_2O_3 \cdot 0,97 H_2O$		PATRON: $CrOOH$		V_{OD} cm^3/g
		$V_O(\alpha_s)$ cm^3/g	$S_E(\alpha_s)$ m^2/g	$V_O(\alpha_s)$ cm^3/g	$S_E(\alpha_s)$ m^2/g	
$Mn_2O_3 \cdot 0,97 H_2O$	22,3			0,00038	20,4	0,01120
$Mn_2O_3 \cdot 0,89 H_2O$	30,2	0,00082	28,1	0,00047	27,2	0,01358
$Mn_2O_3 \cdot 0,83 H_2O$	34,4	0,00464	26,3	0,00512	24,0	0,01564
$Mn_2O_3 \cdot 0,57 H_2O$	41,1	0,00634	31,4	0,00775	27,4	0,01953
$Mn_2O_3 \cdot 0,45 H_2O$	37,1	0,00347	29,4	0,00392	27,9	0,01716
$Mn_2O_3 \cdot 0,27 H_2O$	28,5	0,00085	26,4	0,00058	26,8	0,01343
$Mn_2O_3 \cdot 0,10 H_2O$	44,4	0,00458	30,6	0,00523	27,1	0,01701
Mn_3O_4	30,4	0,00299	25,6	0,00282	24,3	0,01549

III.3.- CARACTERIZACION DE LA TEXTURA POROSA DE LAS MUESTRAS EN ESTUDIO.

III.3.a.- Sólidos microporosos

Los métodos clásicos descritos en la bibliografía^(72,73) para el estudio de los sólidos porosos, postulan la validez de la ley de Kelvin para los capilares responsables de la porosidad del sólido. Sin embargo, diversos estudios críticos, realizados principalmente por DUBININ et al.^(74,75,76), han demostrado que este postulado es válido en tanto el diámetro de los poros sea superior a unos 30 Å. Es esta noción de validez de la ley de Kelvin la que sirve de base en la nomenclatura reciente para la distinción entre macroporos, mesoporos y microporos.

Los macroporos, con diámetros superiores a unos 1000 Å, no contribuyen prácticamente a la porosidad y su superficie puede considerarse externa. Por el contrario, los mesoporos, con diámetro comprendido entre 30 y 1000 Å, son los que intervienen en procesos catalíticos, ya que confieren al sólido superficies específicas grandes y permiten la difusión de las moléculas reaccionantes y de los productos de la reacción. Los métodos de determinación de volúmenes de poro a partir de las isothermas de adsorción de gases y vapores, mediante la inyección de mercurio, se aplican perfectamente a los mesoporos y su puesta en evidencia es, por tanto, relativamente fácil.

La presencia de microporos, por el contrario, confiere al sólido propiedades adsorbentes muy peculiares y, en general, indeseables en catálisis. Su aparición puede ser provocada por diver-

sos fenómenos físicos o químicos, pero su puesta en evidencia no puede efectuarse más que por medios indirectos.

En general, la microporosidad es inherente al método de síntesis y a la estructura del sólido, como ocurre, por ejemplo, en las zeolitas sintéticas, algunos carbones activos, algunos geles de sílice o vidrios porosos, e incluso algunos minerales estratificados de tipo montmorillonítico en los que los espacios interlaminares juegan, desde el punto de vista de la adsorción, el papel de microporos. Sin embargo, la presencia de éstos puede resultar igualmente de tratamientos como la molienda, calefacción en vacío, etc.

Efectivamente según ARMSTRONG⁽⁷⁷⁾, la molienda del cuarzo provoca la formación de partículas cuyas capas superficiales están profundamente perturbadas, (estructura amorfa y porosa) hasta una profundidad del orden de una micra. La molienda de un vidrio conduce a fenómenos similares⁽⁷⁸⁾. La deshidratación a 200-400°C en vacío de óxidos hidratados, como MgO , SiO_2 , TiO_2 ó como en nuestro caso, Mn_2O_3 , originan igualmente microporosidad⁽⁴²⁾.

III.3.b.- Adsorción física en sólidos microporosos

Diversas observaciones demuestran que la energía de adsorción de un adsorbato dado por un sólido microporoso es sensiblemente superior a la que se observa para el mismo sólido no poroso (42,76). Esta diferencia resulta del hecho de que en un microporo, cuya abertura es del orden de algunos espesores moleculares, la energía de interacción entre la molécula adsorbida y la pared opuesta del poro no es despreciable. Debido a este incremento en la ener-

gía de adsorción, el poro se llena totalmente de adsorbato a valores muy pequeños de la presión relativa. No es posible, por tanto, en el caso de un sólido microporoso, utilizar el concepto de adsorción en multicapa que es la base de la teoría B.E.T. Los poros se llenan por un mecanismo de todo o nada, tal como han mostrado, por ejemplo, DUBININ en el caso de zeolitas y carbones activos y MERING y GLAESER⁽⁷⁹⁾ en el caso de montmorillonitas.

La adsorción de gas por sólidos microporosos conduce, en general, a isothermas de tipo I y II, con un rápido incremento de la cantidad adsorbida en la región de presiones relativas $P/P_0 < 0,1$. No es posible en estas condiciones deducir directamente de la isoterma la superficie del adsorbente, acudiendo entonces a estimaciones de distintos tipos, como los métodos de BOND y SPENCER⁽⁸⁰⁾ o HALSEY y EVERETT^(81,82).

Para la medida de volúmenes microporosos son diversos los métodos propuestos, tales como el de DE BOER⁽⁸³⁾, el de DUBININ⁽⁸⁴⁾ o el de SING⁽⁸⁵⁾. Nosotros hemos utilizado en nuestro estudio el de DUBININ y el de SING, en especial este último, que presenta la ventaja de ser un método de naturaleza empírica que no obliga a postular un modelo de adsorción.

III.3.c.- Método α_s

Este procedimiento empírico, propuesto recientemente por SING como una modificación del método t de DE BOER, se basa en la comparación de los datos de adsorción del material en estudio con los de una sustancia patrón no porosa, que posea las mismas propiedades de superficie.

Su aplicación requiere la representación de las isothermas de adsorción correspondientes a ambos materiales, transformadas mediante un tratamiento empírico y no a través del modelo B.E.T., como es el caso del método t .

La isoterma se construye representando las cantidades X adsorbidas por el material de referencia no poroso para cada presión relativa, frente a $\alpha_s = X/X_p$, siendo X_p la cantidad adsorbida por la muestra en un cierto potencial químico del adsorbato; aunque puede tomarse $\alpha_s = 1$ para cualquier valor de la presión relativa, SING⁽⁸⁶⁾ ha indicado la conveniencia de tomar $P/P_0 = 0,4$ como presión relativa de referencia. Efectivamente, a este valor de P/P_0 la microporosidad ya no juega un papel apreciable y todavía no hay condensación capilar importante en los mesoporos.

El ya mencionado carácter empírico del método implica que la obtención de resultados que reflejen realmente las características texturales del sólido va a depender, fundamentalmente, de la elección adecuada del material de referencia⁽⁸⁷⁾. Si bien cada sistema en particular requiere el empleo de un determinado tipo de sólido de referencia semejante en sus propiedades físicas y químicas, es general el uso de algunos tipos de alúmina y sílice no porosos como sustancias patrón⁽⁸⁸⁾.

Efectivamente, en estos sólidos el nitrógeno forma una capa bien definida en la que el empaquetamiento es tal que la molécula parece ocupar realmente 16 \AA^2 y, por tanto, la superficie se puede medir con cierto grado de confianza.

SING⁽⁸⁷⁾, emplea una alúmina no porosa, denominada Degussa "C", de elevada superficie, así como una sílice, Fransil "EL", basándose en la buena concordancia encontrada en la isoterma α_s en estos materiales y en otros adsorbentes no porosos.

Nosotros hemos utilizado ambos materiales como muestra patrón, así como los productos inicial ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,97 \text{ H}_2\text{O}$) y final (Mn_3O_4) del proceso de descomposición térmica, y un oxihidróxido de cromo, CrOOH , no poroso⁽⁸⁹⁾.

A partir de la pendiente de la porción recta, en la representación α_s correspondiente al material en estudio, puede calcularse el valor del área externa S_{α_s} por comparación con la pendiente de la recta patrón, haciendo uso de la relación:

$$S_{\alpha_s} = S_p \frac{m}{m_p}$$

donde m y m_p son las pendientes de las isotermas α_s de la muestra en estudio y del patrón, respectivamente, y S_p es la superficie específica del material de referencia.

Por otra parte, el volumen de microporos, $V_0\alpha_s$ puede obtenerse por extrapolación de la región lineal de las isotermas para $\alpha_s = 0$. Este volumen se suele expresar en cm^3 de adsorbato líquido por gramo de adsorbente.

III.3.d.- Método de DUBININ

DUBININ y colaboradores⁽⁸⁵⁾ han tratado el problema de los sólidos microporosos, basándose en la teoría del potencial desarro-

llada por POLANYI⁽⁹⁰⁾.

Según el tratamiento de DUBININ, el potencial de adsorción, por ser el resultado de las fuerzas de dispersión y fuerzas polares entre las moléculas del adsorbato y la superficie, depende de la naturaleza del sistema sólido-gas.

Si α es la polarizabilidad de la molécula del adsorbato sometida al campo que existe en la superficie, el potencial de adsorción ϵ resulta ser:

$$\epsilon = f(\alpha)$$

y para dos adsorbatos diferentes, que ocupan un mismo volumen V en la fase adsorbida comprendido entre dos superficies equipotenciales, existe una relación entre los potenciales de adsorción ϵ_1 y ϵ_2 de cada adsorbato y los valores correspondientes de α , cualquiera que sea el valor de V .

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \beta$$

Tomando uno de los adsorbatos como patrón (α_0 , ϵ_0), su curva característica viene dada por:

$$V = f(\epsilon_0)$$

y por tanto,

$$V = f\left(\frac{\epsilon}{\beta}\right)$$

DUBININ y colaboradores han argumentado ampliamente en favor de la función f , que relaciona el volumen de adsorción con el potencial, sea una función Gaussiana. Aceptando esta idea, para el

valor estándar

$$V = V_0 e^{-k\epsilon_0^2}$$

donde V_0 es el volumen de microporos y k una constante que depende de la distribución de radios de poros.

Haciendo uso de las relaciones necesarias, la ecuación anterior se puede poner como,

$$\log X = \log V_0 \rho - D \log^2 (P_0/P)$$

$$\text{siendo } D = 2,303 \frac{k}{8^2} (RT)^{2/3}$$

X es la cantidad de gas adsorbido por un gramo de sólido a la presión P , expresada en gramos, y ρ la densidad del adsorbato a una determinada temperatura.

Representando $\log X$ frente a $\log^2 (P_0/P)$ se obtiene una línea recta de pendiente D y ordenada en el origen $\log(V_0 \rho)$, de donde se puede deducir el valor del volumen de microporos V_0 , que se puede expresar como cm^3 de adsorbato líquido o sólido.

A pesar de su aparente cobertura matemática, el método es esencialmente empírico, ya que supone una distribución gaussiana de *posiciones energéticas* que es arbitraria, y por otra parte, la constante k característica de la función de distribución no puede ser calculada a priori.

La dificultad para estimar la validez del modelo surge, pues, de la existente a la hora de obtener información directa e independiente acerca de la superficie específica y volumen de micro-

poros, y el grado de incertidumbre es por tanto del mismo orden del que acompaña a cualquier método con el que se pretenda obtener los parámetros texturales de un sólido microporoso.

*III.3.e.- Distribución de volúmenes de poros.- Método de
CONWAY PIERCE*

En general, los diversos métodos que se encuentran en la bibliografía para la determinación de volúmenes porosos se basan en la aplicación de la conocida ecuación de KELVIN {III.3}.

$$\frac{P}{P_0} = \exp \left| - \frac{2\gamma\bar{V}\cos\alpha}{rRT} \right| \quad \{\text{III.3}\}$$

referida a un capilar de radio r lleno parcialmente de líquido de tensión superficial γ y volumen molar \bar{V} ; α es el ángulo de contacto entre el líquido y la pared del capilar, P es la presión de vapor sobre la superficie del menisco y P_0 la presión de saturación a la temperatura T .

De entre dichos métodos cabe destacar los de CARMAN⁽⁹¹⁾, BARRET, JOYNER y HALLEND⁽⁹²⁾, CONWAY PIERCE⁽⁷²⁾, y CRANSTON e INKLEY⁽⁷³⁾, que se aplican preferentemente a la isoterma de desorción, ya que en el proceso de desorción se puede considerar $\alpha = 0$ y, por tanto, $\cos\alpha = 1$, simplificándose notablemente el tratamiento teórico derivado de la ecuación de KELVIN.

El método de CONWAY PIERCE se apoya sobre dos hipótesis de dudosa validez: la primera consiste en admitir que la ley de KELVIN es aplicable incluso a capilares extremadamente finos, y la segunda

es que los poros son cilíndricos. Pese a estas limitaciones, la experiencia parece probar que las informaciones obtenidas sobre el espectro de porosidad poseen, cuando menos, un valor relativo real.

Diversas medidas efectuadas sobre varios sólidos no porosos han puesto de manifiesto que el número estadístico de posiciones moleculares de gas adsorbido es una función unívoca de la presión relativa⁽⁷²⁾. Si llamamos n a este número, el espesor de la capa adsorbida será entonces $t = e \cdot n$, siendo e el espesor de una monocapa. Considerando un estado inicial constituido por el sólido poroso en presencia de un gas condensable a presión relativa unidad; si disminuimos ligeramente la presión, la ley de KELVIN indica que el adsorbato contenido en los poros de mayor tamaño se vaporizará, no dejando en la superficie más que una capa de espesor t , determinado por la presión relativa final. Una nueva disminución de la presión provocará una nueva desorción proveniente de la disminución del espesor de la capa adsorbida en los poros inicialmente afectados (ΔV_t) y de la vaporización a partir de poros de radio menor (ΔV_k). El primero de estos términos se deduce de la relación:

$$\Delta V_t = \Delta t V_0 \Sigma A_p \quad \text{(III.4)}$$

en la que ΣA_p representa el área de los poros afectados en la etapa anterior, Δt la ya citada disminución en el espesor de la capa adsorbida y V_0 el volumen de gas necesario para recubrir la unidad de superficie con una monocapa. Si es ΔV el volumen total desorbido, V_k se obtiene por diferencia:

$$\Delta V_k = \Delta V - \Delta t V_0 \Sigma A_p \quad \text{(III.5)}$$

Si ahora admitimos que los poros son cilíndricos, A_p será

$$A_p \propto \frac{2V_p}{r_p}$$

que podemos escribir

$$A_p = C \frac{2V_p}{r_p} \quad \text{(III.6)}$$

siendo C una constante de conversión que introducimos debido al hecho de que en la práctica las superficies se expresan en m^2 , los volúmenes en cm^3 de gas TPN y los radios de los poros en Angstrom.

Ahora bien,

$$r_p = r_k + t \quad \text{(III.7)}$$

siendo r_k el *radio de Kelvin*, con lo que, utilizando la relación

$$V_p = V_k \left(\frac{r_p}{r_k} \right)^2 = V_k R \quad \text{(III.8)}$$

que simplemente expresa que los volúmenes de dos cilindros de igual longitud son proporcionales a la superficie de sus bases, los cálculos son sencillos: para la primera desorción operada a partir de $P/P_0 = 1$, el volumen desorbido es

$$\Delta V = \Delta V_k \quad \text{(III.9)}$$

El valor de r_k lo obtenemos a partir de la ley de Kelvin, conociendo el volumen molar del nitrógeno líquido ($39,6 \text{ cm}^3$) y su tensión superficial ($8,85 \text{ din/cm}$) a la temperatura de ebullición. En la ecuación de Kelvin, admitiendo que en la desorción $\alpha = 0$ (puesto que la superficie es *mojada* por el adsorbato condensado)

y tomando logaritmos, nos queda:

$$\ln P/P_0 = - \frac{2\gamma \bar{V}}{r_k RT} \quad \text{III.10}$$

o sea,

$$r_k = - \frac{2\gamma \bar{V}}{RT \ln(P/P_0)} \quad \text{III.11}$$

que, sustituyendo los valores antes indicados, tomando $T = 77,4 \text{ K}$ (temperatura de ebullición del N_2 líquido) y pasando a logaritmos decimales, conduce finalmente a

$$r_k = \frac{0,415 \cdot 10^{-7}}{\log(P_0/P)} \text{ cm} = \frac{4,15}{\log(P_0/P)} \text{ A} \quad \text{III.12}$$

Tenemos así, para cada presión relativa (resultante final de cada proceso parcial de desorción) el correspondiente valor de r_k . El valor de r_p se deduce de la ecuación {III.7}, sumando a r_k el valor de t deducido por interpolación en la figura III.5. Entonces, en la ecuación {III.8} el valor de R vendrá dado por el cuadrado de la relación de valores medios \bar{r}_p/\bar{r}_k en el intervalo de presiones relativas considerado. El valor de V_0 se calcula admitiendo para la molécula de nitrógeno una sección eficaz de $16,2 \text{ A}^2$. En consecuencia, el número de cm^3 TPN necesarios para recubrir un metro cuadrado de superficie con una capa cuyo espesor estadístico es de 1 A será:

$$\frac{22,414}{3,5 \cdot 16,2 \cdot 10^{-20} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 0,064$$

quedándonos entonces la ecuación {III.5} en la forma:

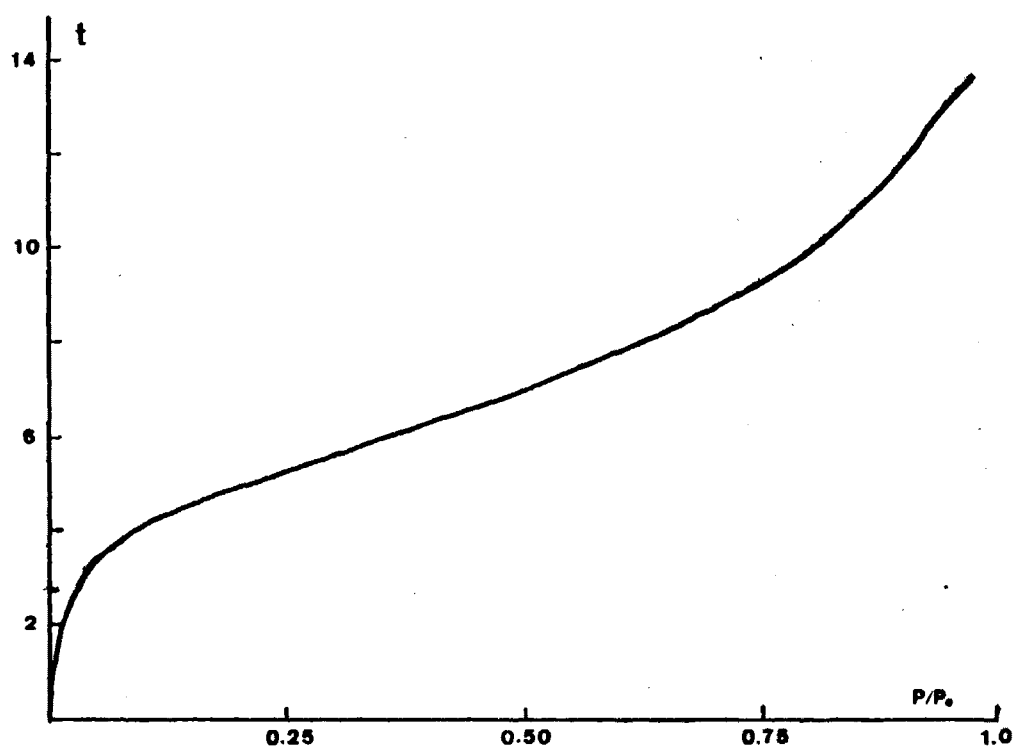


Figura III.5.- Espesor de la capa adsorbida en función de la presión relativa.

$$\Delta V_k = \Delta V - 0,064 \Delta t \Sigma A_p$$

expresando los volúmenes adsorbidos en cm^3 TPN por gramo de adsorbente, Δt en A y ΣA_p en m^2 . ΔV_p resulta entonces de la relación

$$\Delta V_p = \Delta V_k R$$

y pasaremos, finalmente, al área desarrollada en estos poros mediante la ecuación {III.6}. El factor de conversión C es fácilmente deducible; en efecto, a partir de dicha ecuación {III.6}:

$$A_p (\text{cm}^2) = \frac{2V_p (\text{cm}^3 \text{ liq})}{r_p (\text{cm})}$$

$$10^4 A_p (\text{m}^2) = \frac{2 \times \frac{34,6}{22,414} V_p (\text{cm}^3 \text{ TPN})}{10^{-8} r_p (\text{A})}$$

o sea,

$$A_p (\text{m}^2) = 31,2 \frac{V_p (\text{cm}^3 \text{ TPN})}{r_p (\text{A})}$$

III.3.f.- Distribución de volúmenes de poros.- Método de CRANSTON e INKLEY.

Las hipótesis de base son esencialmente las mismas que las adoptadas para el método de CONWAY PIERCE. Para un valor P/P_0 de la presión relativa, los poros de radio inferior a r están llenos de gas condensado en tanto que los de radio mayor no contienen más que una capa de adsorbato de espesor $t = e.n$.

Tal y como hemos señalado en el apartado anterior, cuando la presión aumenta en dP/P_0 , el volumen adsorbido (en forma líquida) v_r proviene simultáneamente del llenado de los poros de radios comprendidos entre r y $r+dr$ y del aumento dt en el espesor de la capa adsorbida en los poros de radio mayor que $r+dr$. Designaremos por V_r el volumen de los poros cuyos radios están comprendidos en el intervalo dr considerado. A partir de la ecuación {III.6}, y puesto que la longitud de un poro viene dada por la relación del volumen a la superficie de la base,

$$l = \frac{V_r}{\pi r^2}$$

el incremento de volumen adsorbido, es decir,

$$\int_{r_1}^{r_2=r_1+dr} V_r dr$$

se descompone en dos términos. El primero de ellos,

$$\int_{r_1}^{r_2} \frac{(r-t_1)^2}{r^2} V_r dr$$

representa el volumen de los poros que se llenan totalmente, ya que $\pi(r-t_1)^2$ es la base del cilindro vacío a la presión P_1 . El segundo término representa el incremento de espesor de la capa adsorbida en los poros de radio superior a r_2 . El volumen lleno a la presión P_1 vale

$$\int_{r_2}^{\infty} \frac{(r-t_1)^2}{r^2} V_r dr$$

y el volumen que se llenará a la presión P_2 es

$$\int_{r_2}^{\infty} \frac{(r-t_2)^2}{r^2} V_r \, dr$$

El incremento será igual, por tanto, a la diferencia entre estos dos términos, es decir,

$$(t_2 - t_1) \int_{r_2}^{\infty} \frac{(2r - t_1 - t_2)}{r^2} V_r \, dr$$

y, por tanto,

$$v_{12} = \int_{r_1}^{r_2} \frac{(r-t_1)^2}{r^2} V_r \, dr + (t_2 - t_1) \int_{r_2}^{\infty} \frac{(2r - t_1 - t_2)}{r^2} V_r \, dr$$

Si el intervalo $(r_2 - r_1)$ es suficientemente pequeño, se puede considerar V_r constante y sustituirlo, en el primer término de la expresión precedente, por

$$\frac{V_{12}}{r_2 - r_1}$$

de manera que

$$v_{12} = \frac{V_{12}}{r_2 - r_1} \int_{r_1}^{r_2} \frac{(r-t_1)^2}{r^2} \, dr + (t_2 - t_1) \int_{r_2}^{\infty} \frac{(2r - t_1 - t_2)}{r^2} V_r \, dr$$

En el segundo término, en cambio, la sustitución no es posible debido a la extensión del intervalo de integración. Reagrupando términos, obtenemos:

$$V_{12} = R_{12} \left| v_{12} - k_{12} \int_{r_2}^{\infty} \left(\frac{r-t_{12}}{2r^2} \right) v_r dr \right|$$

donde,

$$R_{12} = \frac{r_2 - r_1}{\int_{r_1}^{r_2} |(r-t_1)^2/r^2| dr}$$

$$k_{12} = 4(t_2 - t_1) ; \quad t_{12} = 1/2 (t_1 + t_2)$$

o bien, para facilitar el cálculo numérico,

$$V_{12} = R_{12} \left| (v_{12} - k_{12}) \sum_{r_2+1/2}^{r_{\max}} \left(\frac{r-t_{12}}{2r^2} \right) v_r \Delta r \right|$$

En general, se toma como radio máximo $r = 150 \text{ A}$, considerando como externa la superficie desarrollada en los poros de radio superior. Si, como es habitual, efectuamos los cálculos numéricos en función de los diámetros de poros, nos queda, finalmente:

$$V_{12} = R_{12} \left| (v_{12} - k_{12}) \sum_{d_2+1/2}^{300 \text{ A}} \left(\frac{d-2t_{12}}{d^2} \right) v_d \Delta d \right|$$

En principio el método puede aplicarse indistintamente a

la isoterma de adsorción o a la de desorción, siendo los resultados idénticos, según CRANSTON e INKLEY. Estos autores han calculado k_{12} y R_{12} para intervalos de diámetro de 10 en 10 Å para poros de radios comprendidos entre 10 y 25 Å y, finalmente, e 2 en 2 Å para aquellos poros cuyos radios toman valores entre 5 y 10 Å. Esta selección de intervalos es importante puesto que resulta evidente que el volumen desorbido es función de ellos. Ello es aun más evidente cuando se expresan los resultados representando la evolución de la superficie en función del diámetro de los poros. Es por esta razón que los autores del método han escogido intervalos de integración que se aproximan a medida que disminuye el diámetro de los poros.

III.3.g.- Resultados

En las tablas VI.4 a VI.11 del Apéndice de la presente memoria figuran los valores de α_s referidos a $Mn_2O_3 \cdot 0,97 H_2O$ y $CrOOH$, así como los de $\log X$ y $\log^2(P_0/P)$ utilizados en el método DUBININ.

Las figuras III.6 a III.10 presentan las isothermas α_s utilizando como sustancia patrón alúmina Degussa "C", sílice Fransil "EL", $Mn_2O_3 \cdot 0,97 H_2O$, Mn_3O_4 y $CrOOH$. Los valores de los volúmenes de microporos calculados por el método de SING ($V_{0\alpha_s}$) y de DUBININ (V_{0D}), expresados en cm^3 de líquido por gramo de adsorbente, así como los de las superficies externas ($S\alpha_s$), figuran en la tabla III.1.

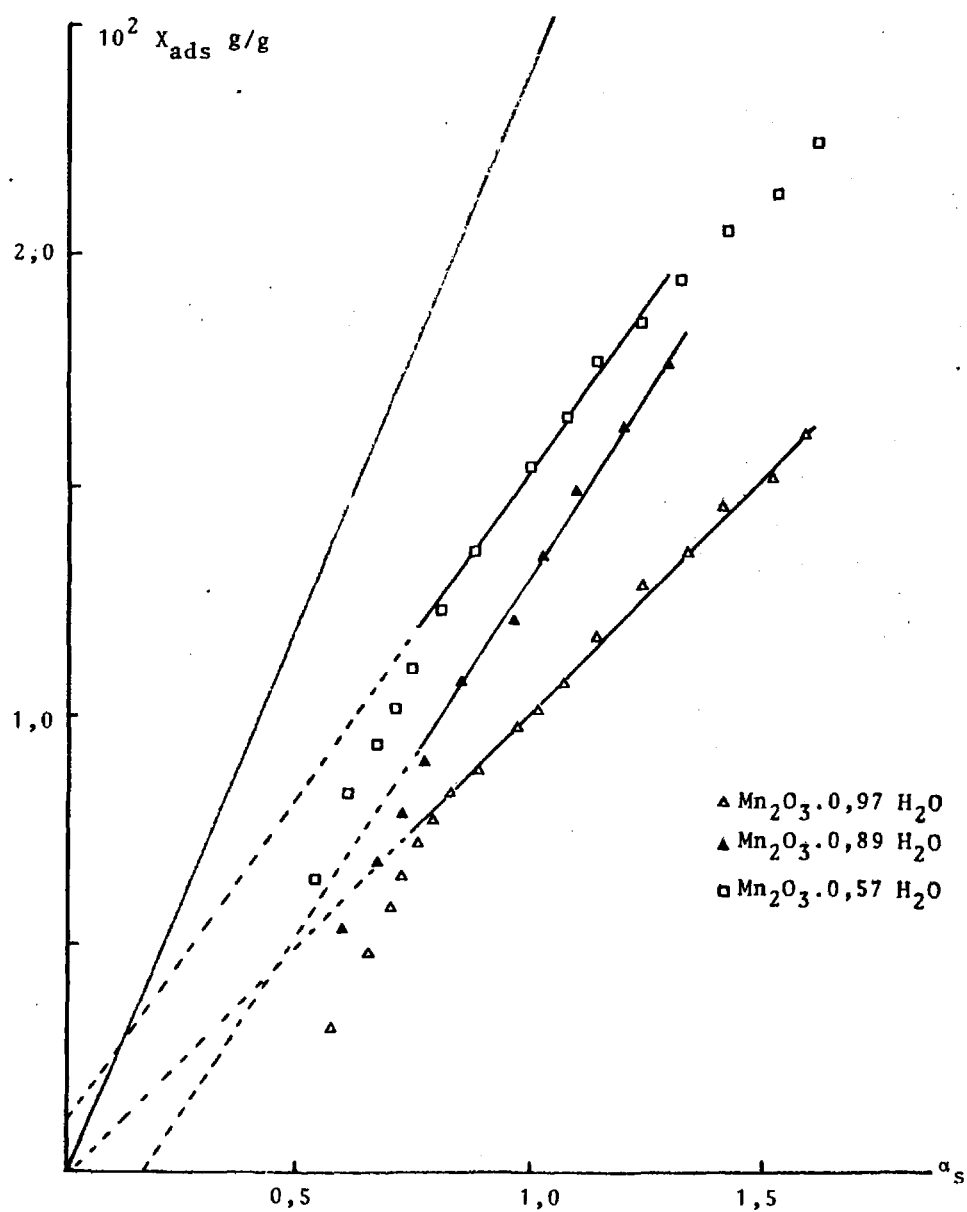


Figura III.6.- Isothermas α_s de las muestras S-1. Patrón alúmina Degussa "C".

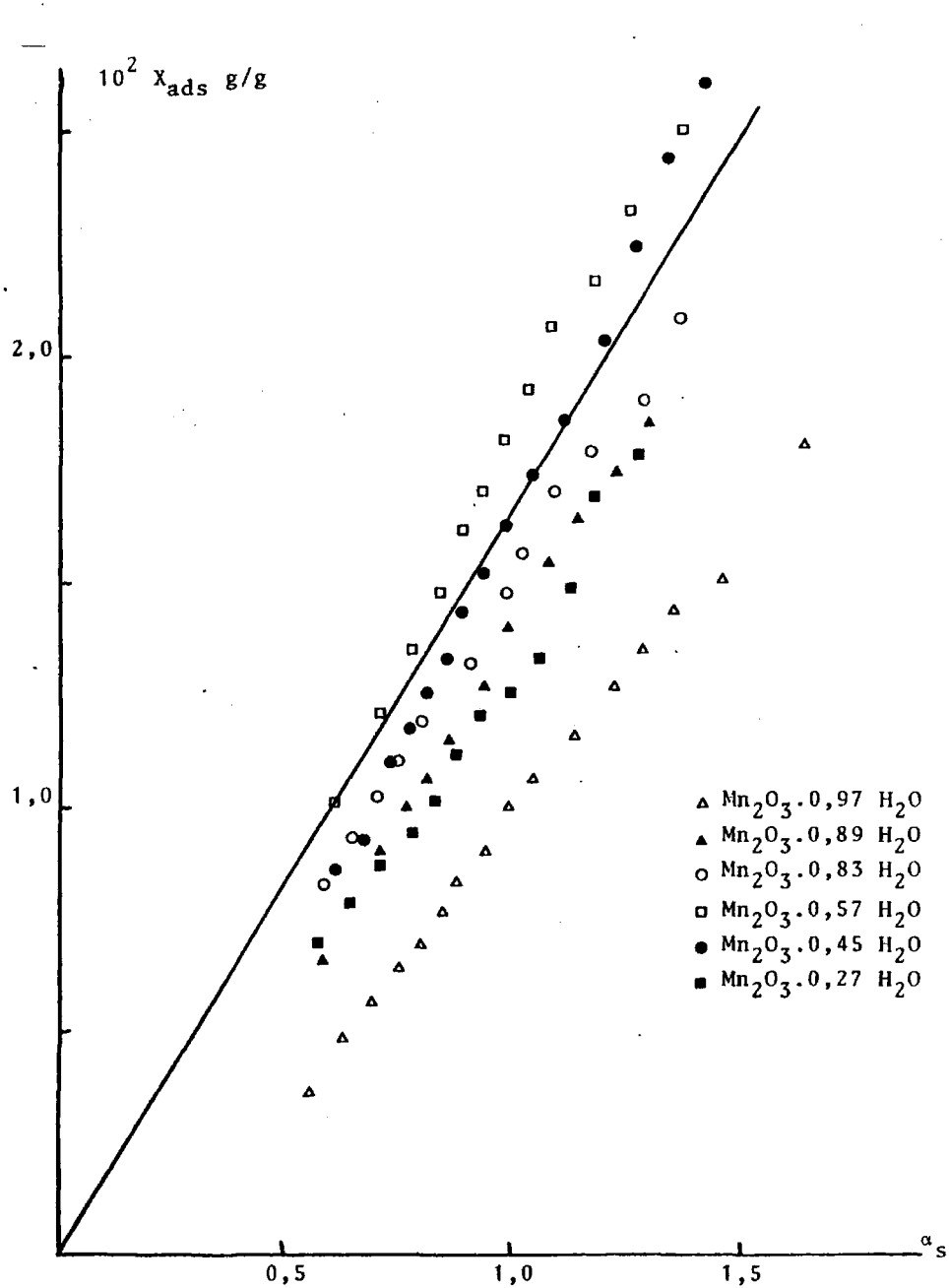


Figura III.7.- Isotermas α_s de las muestras S-1. Patrón sílice Fransil "EL".

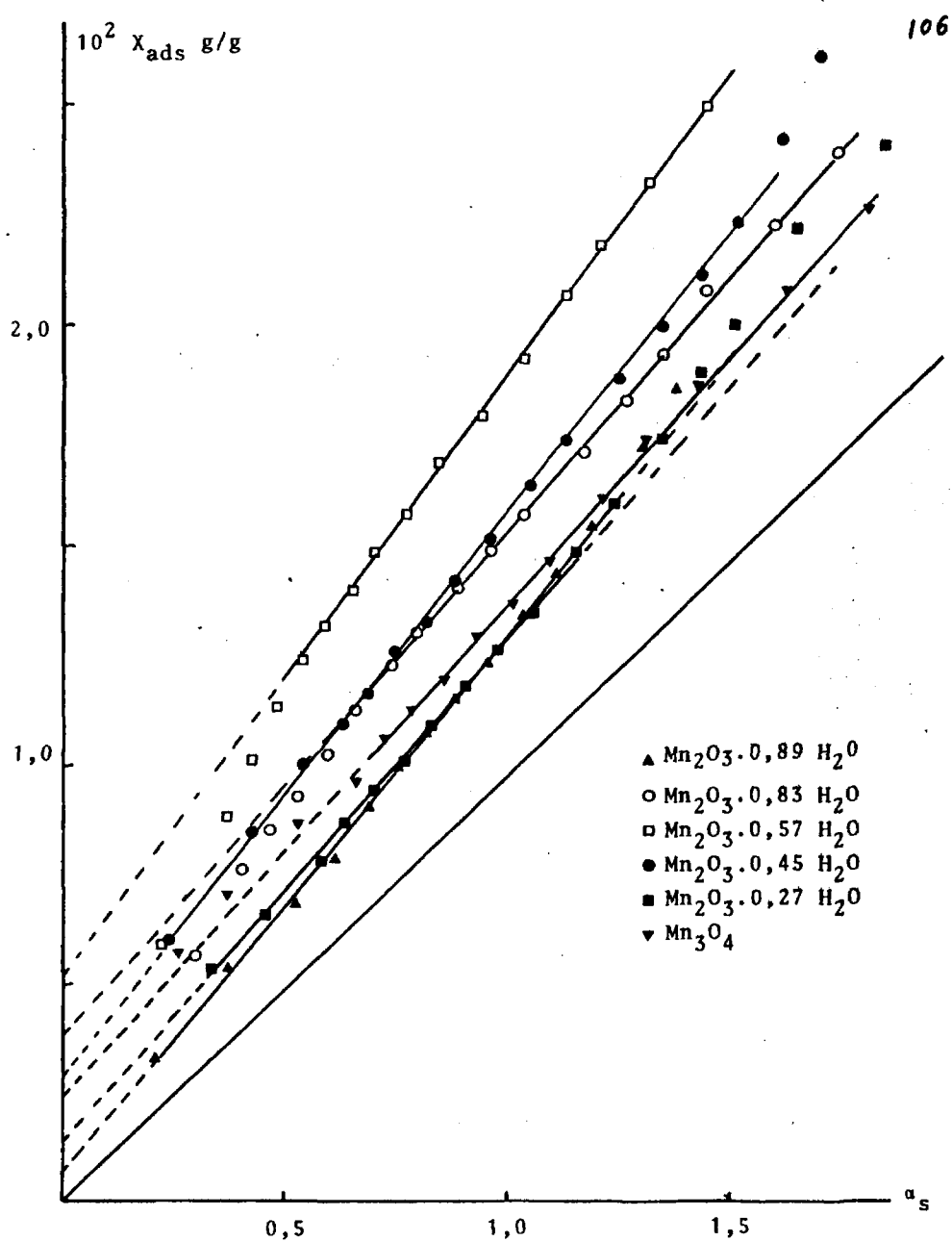


Figura III.8.- Isotermas a_s de las muestras S-1. Patrón $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,97 \text{ H}_2\text{O}$.

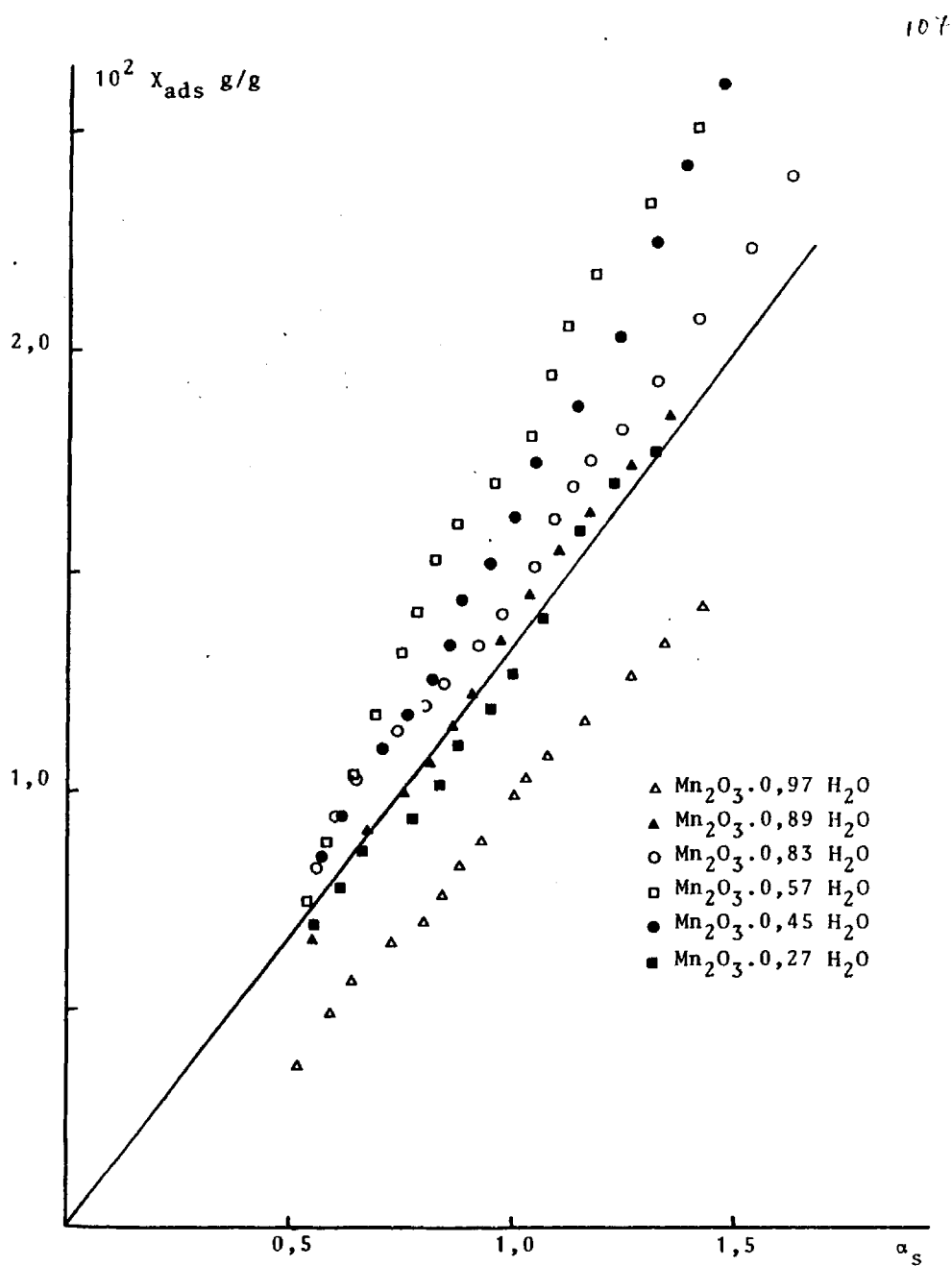


Figura III.9.- Isotermas α_s de las muestras S-1. Patrón Mn_3O_4 .

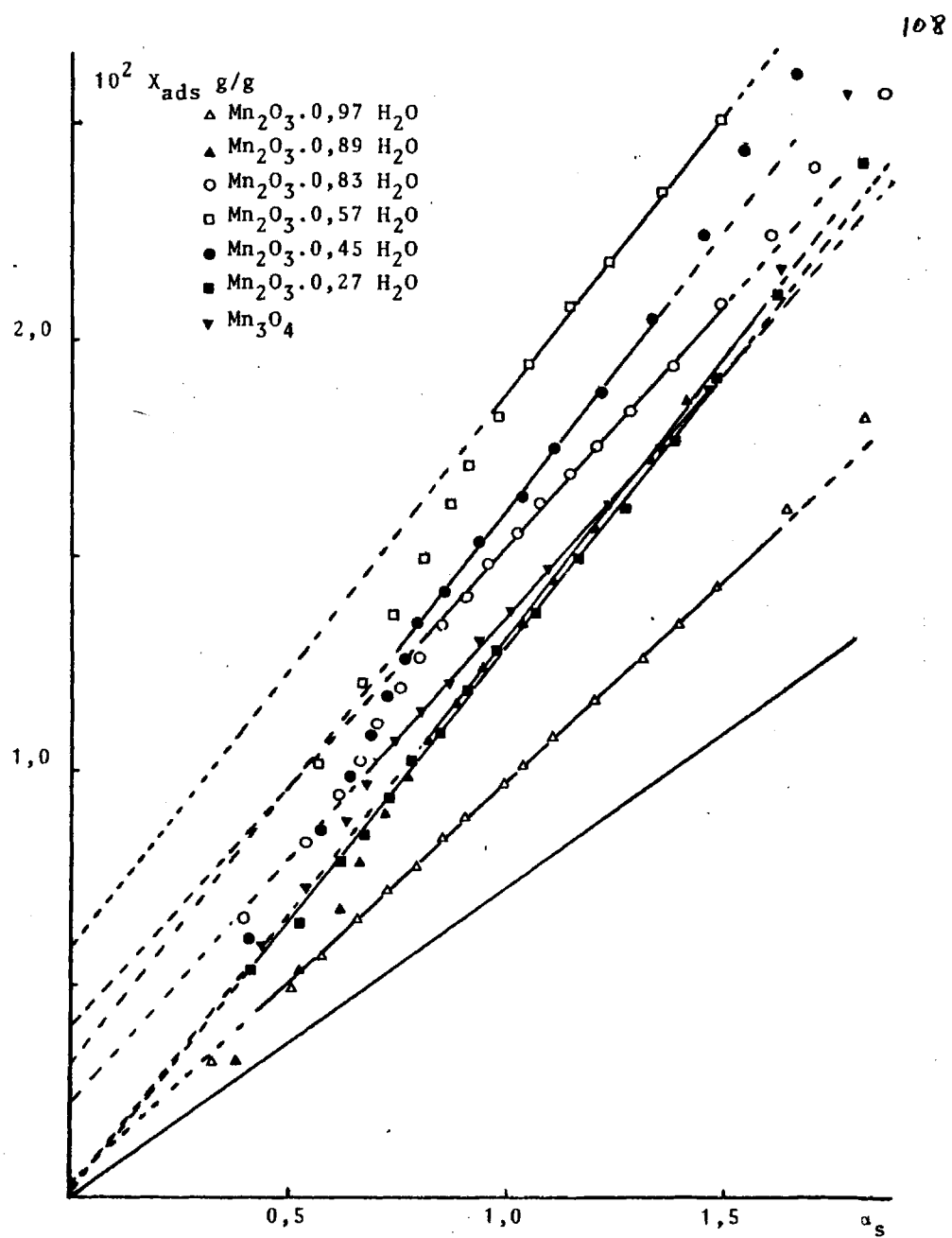


Figura III.10.- Isotermas a_s de las muestras S-1. Patrón $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

III.4.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

III.4.a.- Determinación de los parámetros texturales

En la figura III.4 se muestran las isothermas de adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición sobre los sucesivos productos obtenidos en la descomposición térmica en vacío de la muestra S-1, de composición $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Los correspondientes datos de adsorción figuran en las tablas VI.4 a VI.11 del Apéndice. Como puede verse, todas estas isothermas pertenecen al tipo II de la clasificación de B.D.D.T.⁽⁶⁷⁾. El rápido incremento de la cantidad adsorbida en la región de presiones relativas bajas ($P/P_0 < 0,2$) sugiere la existencia de una textura microporosa en estas muestras. Posteriormente se observa un paulatino aumento en la cantidad adsorbida, correspondiente a la adsorción en multicapa y condensación capilar.

El ajuste obtenido para la ecuación B.E.T. es, en general, bastante bueno, suministrando los valores de la superficie B.E.T. y del parámetro c que se presentan en la tabla III.1. Aunque los valores obtenidos para dicho parámetro son bastante altos, oscilando entre 30 y 130, y éste es, precisamente, uno de los criterios habitualmente utilizados para admitir la aplicabilidad de la ecuación B.E.T., es conveniente señalar que, salvo en casos ideales, como señalan GREGG y SING⁽⁹³⁾, el modelo postulado en la teoría B.E.T. no será, en general, válido y es preciso establecer reservas sobre los valores obtenidos por aplicación de dicha ecuación, especialmente, en sistemas microporosos. No es significativo el hecho de que los resultados experimentales se ajusten bien a la ecuación B.E.T.,

ya que el llenado de microporos comienza a presiones relativas inferiores a las que generalmente se toman como límites de aplicación de dicha ecuación (0,05 - 0,35). No obstante, los resultados obtenidos permiten seguir, al menos cualitativamente, la evolución de la superficie específica a lo largo del proceso de descomposición térmica y, desde este punto de vista, sí resultan útiles.

El estudio de la microporosidad de estas muestras lo hemos realizado por los métodos SING y DUBININ ya comentados en el apartado 3 de este capítulo. Para el primero de estos métodos es necesario el empleo de una sustancia patrón de características texturales bien establecidas, con propiedades de superficie similares a las de las muestras en estudio.

De los materiales estándar habitualmente empleados en este tipo de trabajos, seleccionamos la alúmina Degussa "C", con superficie B.E.T. de $111 \text{ m}^2/\text{g}$, y la sílice Fransil "EL", con superficie B.E.T. de $39 \text{ m}^2/\text{g}$, cuyos datos de adsorción se presentan en las tablas VI.12 y VI.13 del Apéndice.

En las figuras III.6 y III.7 se encuentran representadas las isothermas α_s obtenidas con respecto a estas sustancias patrón. Se observan, en general, notables desviaciones de la linealidad e, incluso en aquellos casos en que sería posible el ajuste a una recta, ésta presenta ordenada en el origen negativa, lo que parecería sugerir un volumen de microporos menor en la muestra en estudio que en el patrón no poroso.

Parece, por tanto, que estas sustancias no son patrones a-

decuados en nuestro caso. Efectivamente, si los métodos empíricos presentan la ventaja de que no obligan a postular un modelo teórico para el proceso, tienen en cambio el inconveniente de requerir sustancias de referencia de características similares a las del sistema en estudio, lo que en ocasiones es difícil conseguir.

En efecto, aunque ambos patrones han sido frecuentemente utilizados en trabajos de este tipo^(88,93), suministrando resultados satisfactorios, es posible, no obstante, que las superficies de los oxihidróxidos en estudio difieran notablemente en su comportamiento en adsorción, circunstancia que pudiera atribuirse a las distintas propiedades del patrón así como a las notables diferencias estructurales existentes entre estos sistemas.

Por esta razón decidimos el empleo de otras sustancias de referencia que, aunque hasta el momento no han sido utilizadas como tales, presentan analogías con nuestras muestras. Es de esperar, al menos en principio, que tanto la muestra inicial, $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, como el producto final del proceso de descomposición térmica realizado, Mn_3O_4 , estén exentos de microporos o, cuando menos, presenten una escasa microporosidad y puedan, por tanto, ser utilizados como patrones no porosos.

Por otra parte, en otros trabajos realizados en nuestro Departamento⁽⁸⁹⁾ ha sido utilizado, con buen resultado, el oxihidróxido de cromo, $CrOOH$, como material estándar no poroso para el método α_s .

En las figuras III.8 a III.10 están representadas las is

termas α_s obtenidas con estas sustancias de referencia. En el caso de



las referidas al Mn_3O_4 no es posible efectuar el ajuste, lo que puede ser debido al hecho de que las superficies en estudio (hidroxiladas) y la del patrón (no hidroxiladas) sean notablemente distintas. No ocurre así, en cambio, con las referidas al $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y al CrOOH , que suministran isothermas α_s con ajustes razonablemente buenos, a partir de los cuales se han obtenido los valores de superficie externa, S_{α_s} , y volúmenes de microporos, $V_{o_{\alpha_s}}$, que figuran en la tabla III.1.

En las dos últimas columnas de las tablas VI.4 a VI.11 del Apéndice de la presente memoria, figuran los valores de $\log^2(P/P_0)$ y de $\log X$ para la aplicación del método DUBININ. Las correspondientes isothermas transformadas se presentan en la figura III.11. Puede observarse que el ajuste a una recta es bueno en la región de presiones relativas comprendida entre 0,02 y 0,2. A partir de la ordenada en el origen de estas rectas se han obtenido los valores de 1 los correspondientes volúmenes microporosos, V_{o_D} , que figuran en la tabla III.1.

Los valores obtenidos por el método α_s , utilizando CrOOH y $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como patrones, presentan una concordancia bastante buena. No ocurre así, en cambio, con los obtenidos por el método de DUBININ, que resultan ser notablemente más altos. Para decidir cuales de estos valores son más correctos, hemos realizado las distribuciones de volúmenes de poros, según el método de CRANSTON e INKLEY ya comentado, con los resultados que se muestran en las figuras III.12 a III.14. Los resultados son concordantes con los obtenidos por el método α_s , por lo que son éstos los que utilizaremos para la discusión de los resultados.

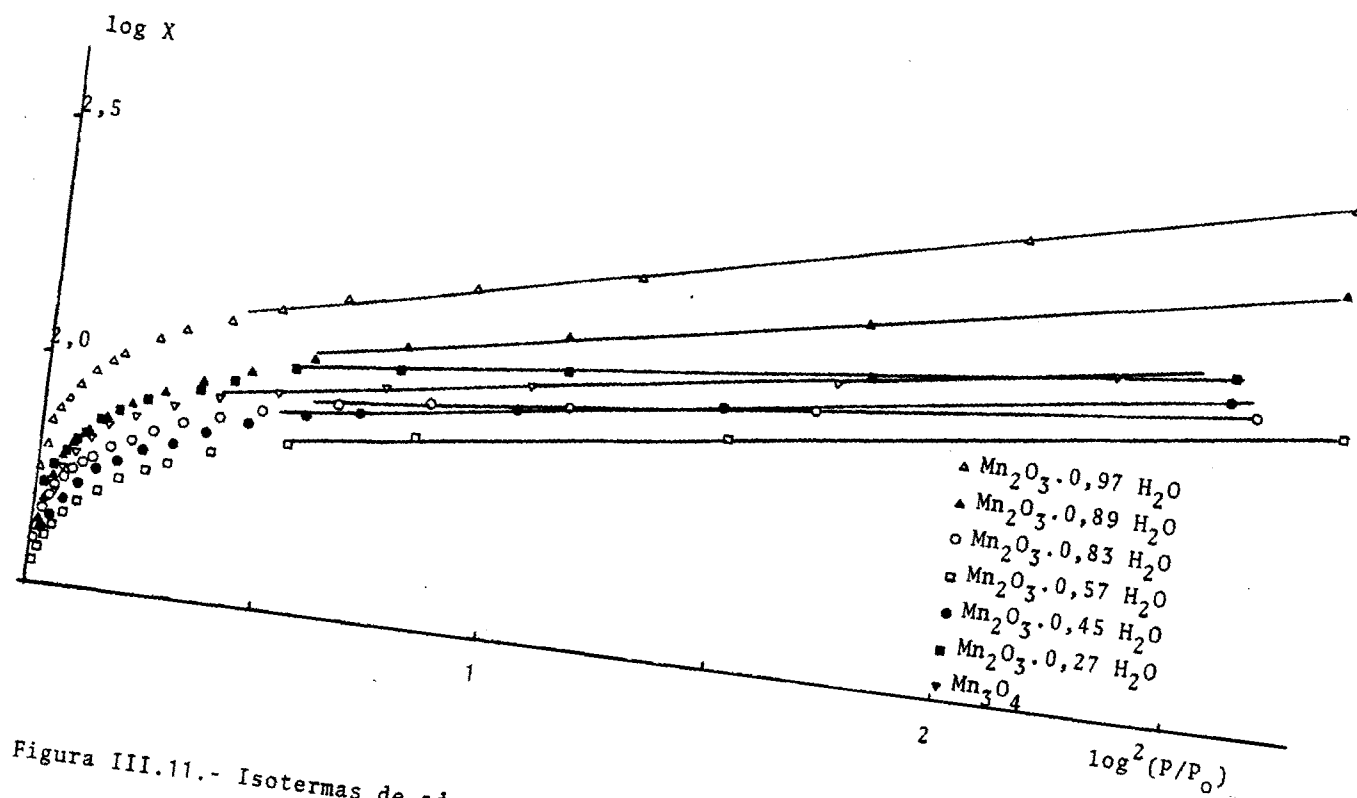


Figura III.11.- Isothermas de adsorción de N₂ sobre las muestras de la serie S-1. Representación según el método de DUBININ.

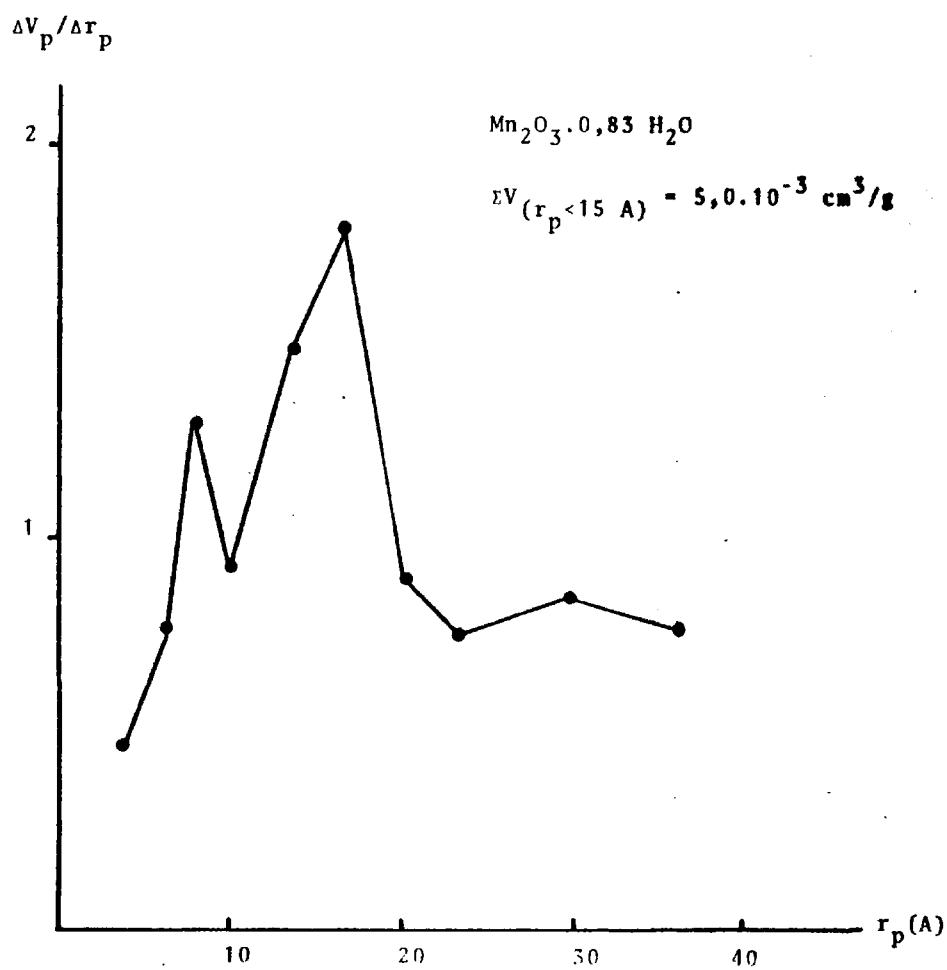


Figura III.12.- Distribución de volúmenes de poros según el método de CRANSTON e INKLEY. Muestras S-1.

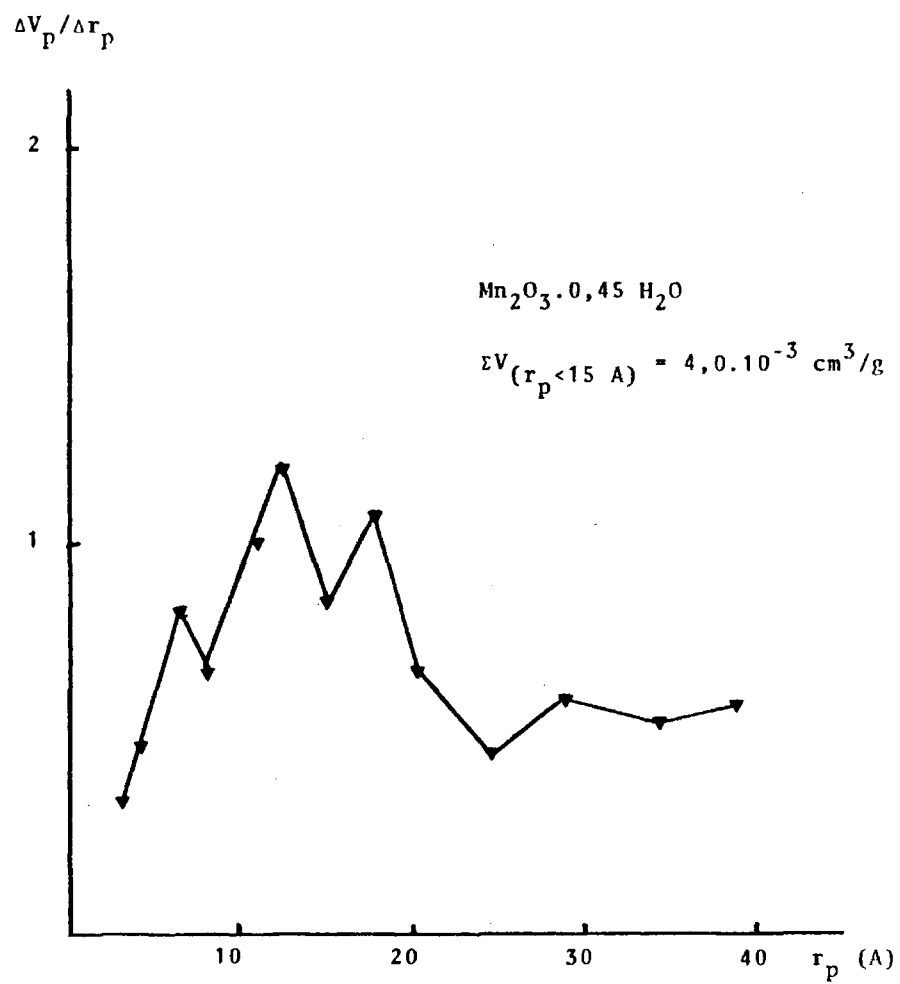


Figura III.13.- Distribución de volúmenes de poros según el método de CRANSTON e INKLEY. Muestras S-1.

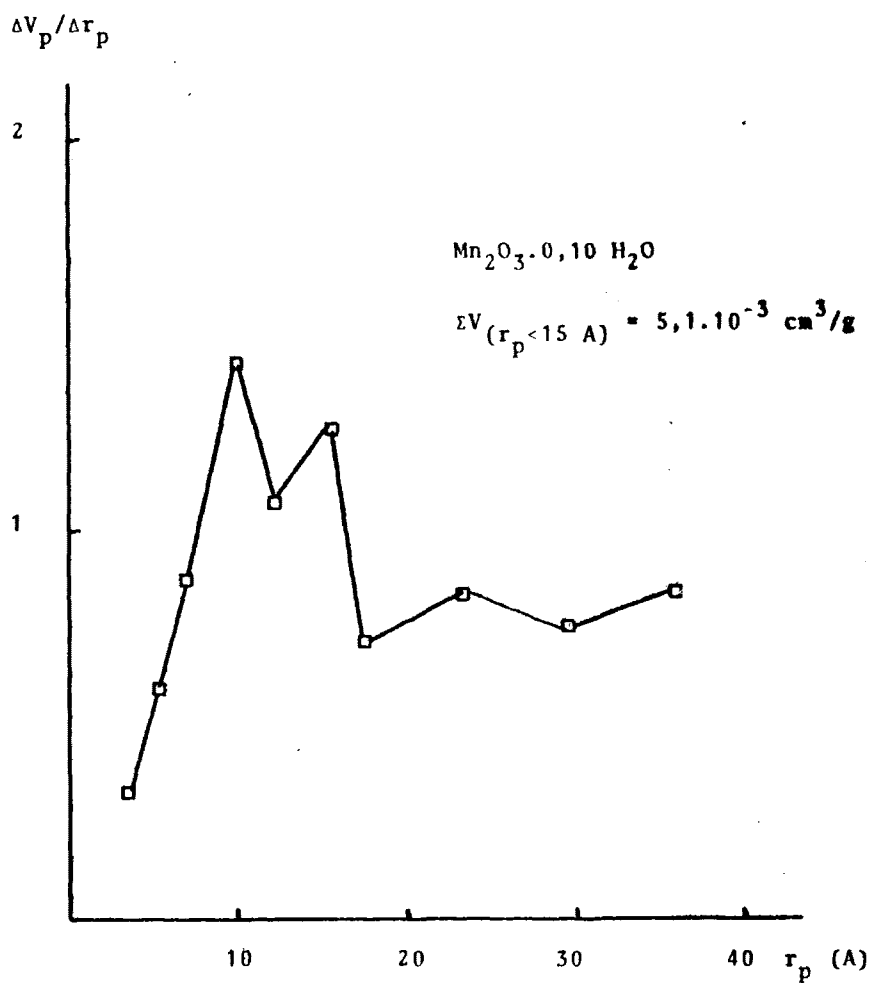
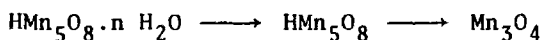


Figura III.14.- Distribución de volúmenes de poros según el método de CRANSTON e INKLEY. Muestras S-1.

III.4.b.- Evolución de los parámetros texturales durante el proceso de deshidratación

En la figura III.15 se ha representado la evolución de los valores obtenidos para la superficie B.E.T., superficie externa y volumen de microporos. En abscisas figura la composición de la muestra, bien como $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, bien como MnO_x para muestras deshidratadas.

Las curvas que representan las evoluciones de la S_{BET} y de los volúmenes de microporos presentan variaciones similares, apareciendo máximos y mínimos correspondientes aproximadamente a las composiciones de los productos intermedios que resultan en la descomposición térmica, de acuerdo con el esquema propuesto en el capítulo II de esta memoria:



composiciones que fueron discutidas con anterioridad.

Se observa, asimismo, la aparición de un máximo en la variación de dichos parámetros para una composición próxima a Mn_2O_3 , aunque en el curso de la descomposición térmica no nos ha sido posible aislar un producto estable con dicha composición.

La superficie externa aumenta rápidamente al principio del proceso, para presentar después ligeras variaciones. Ello parece sugerir que la deshidratación, una vez alcanzada la composición aproximada $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$, se refleja de manera casi exclusiva en una evolución de la textura porosa del material en estudio.

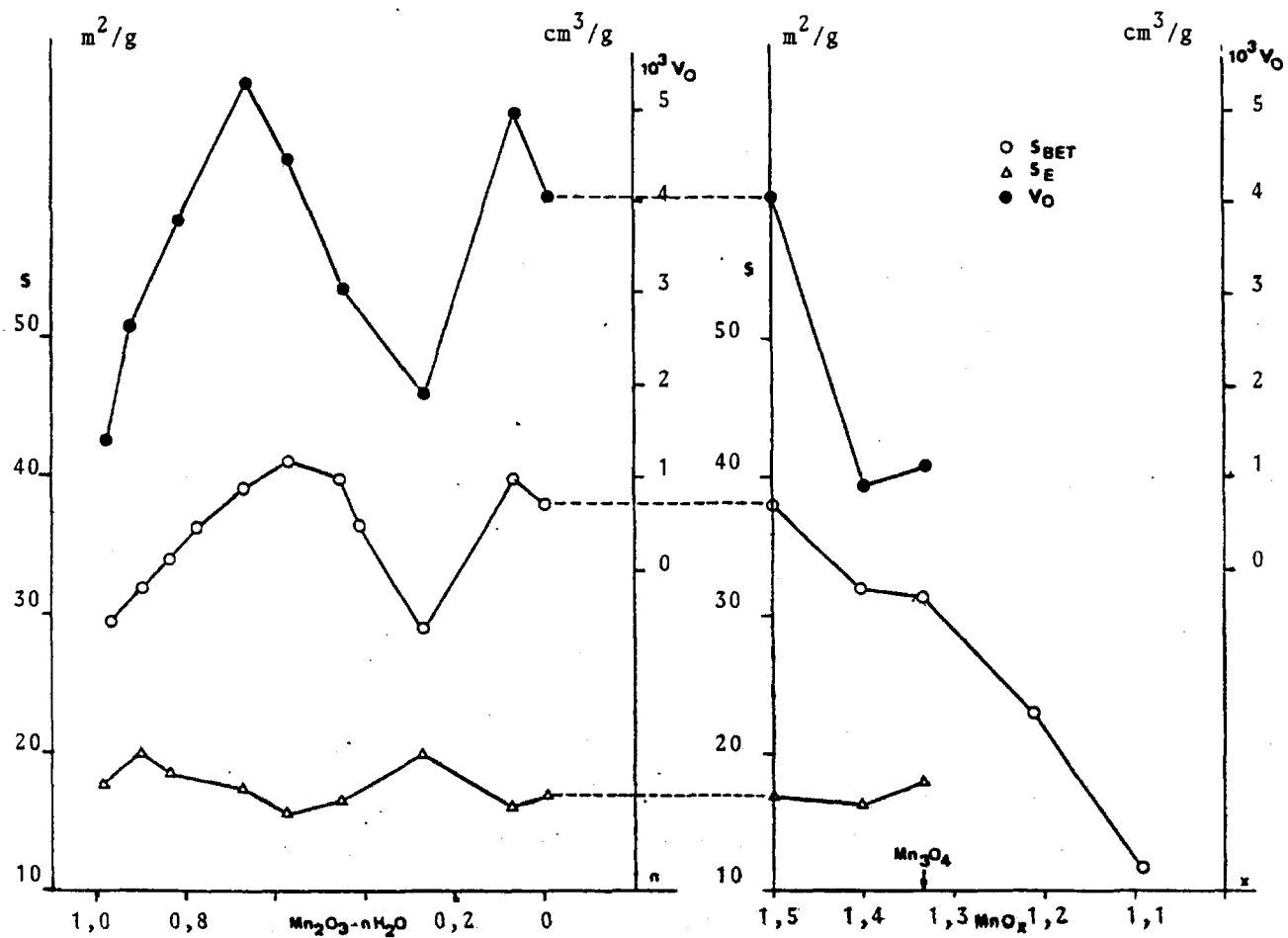


Figura III.15.- Evolución de los parámetros texturales durante el curso de la deshidratación de la muestra S-1.

Así pues, y como era de esperar, a la vista de los precedentes existentes en la bibliografía⁽¹⁾, el estudio de las superficies se revela, al menos cualitativamente, como un valioso auxiliar en el análisis de la evolución de sistemas con varias fases sólidas, incluso cuando, como ocurre en nuestro caso, no se producen modificaciones estructurales que permitan seguir el curso del proceso por difracción de rayos X. Los resultados obtenidos parecen sugerir la formación de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, (límite anhidro de la fase espinela), que no ha podido ser obtenido en procesos de deshidratación, lo que pudiera ser debido a que se produzcan de manera casi simultánea la eliminación de los últimos grupos -OH y el comienzo de la pérdida de oxígeno que tiene lugar en la transformación $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$.

IV. REDUCCIONES CON H₂

IV.1.- ASPECTOS TEORICOS DE LA CINETICA HETEROGENEA.

IV.1.a.- Introducción

El estudio cinético de los procesos químicos que suceden entre sólidos dista mucho de ser una tarea fácil. Las leyes que describen la cinética de las reacciones en fase homogénea son rara vez aplicables a sistemas heterogéneos, debido, entre otras razones, a que las reacciones entre sólidos transcurren en la interfase de la sustancia reaccionante con el producto de la reacción, según señalaba ya LANGMUIR⁽⁹⁴⁾ que, al describir la descomposición del carbonato cálcico, puso de manifiesto que la reacción debe necesariamente ser un proceso de interfase. Así, las propiedades texturales o estructurales del sólido (que en ocasiones reciben el nombre de factores topoquímicos) son determinantes de las características esenciales de la cinética de estos procesos.

Desgraciadamente, las reacciones químicas que implican un cambio de fase suelen ser extraordinariamente complejas. En efecto, a todas las dificultades inherentes al estudio cinético de las reacciones homogéneas se añaden las complicaciones propias de la aparición de una nueva fase y de la presencia de una reacción de interfase. No es, pues, extraño que para abordar la descripción del proceso desde un punto de vista cinético sea preciso introducir en el sistema real drásticas simplificaciones, admitiendo que en el mismo rigen ciertas condiciones ideales. Ello obliga a prescindir, entre otras circunstancias, de fenómenos tales como la transferencia de materia y de calor que, en rigor, deberían ser tomados en consideración para lograr una exacta descripción de la cinética

del proceso. Los resultados, con frecuencia contradictorios, que se encuentran en la bibliografía acerca de la descomposición térmica de un sólido determinado, se deben, en gran parte, a la presencia simultánea de diversos fenómenos físicos que interfieren con el proceso químico y que no han sido debidamente valorados.

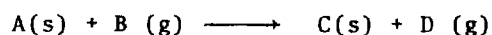
Como punto de partida para el análisis teórico de la cinética heterogénea, MCDONALD y HINSHELWOOD⁽⁹⁵⁾ introdujeron el concepto de nucleación, relativo al inicio de la reacción sólo en determinados puntos, generalmente denominados núcleos, y este concepto ha servido de base para tratamientos teóricos más detallados, particularmente, los de AVRAMI⁽⁹⁶⁾ y MAMPEL⁽⁹⁷⁾.

En la mayoría de los casos se encuentra que la velocidad aumenta exponencialmente con la temperatura, lo que sugiere que las reacciones heterogéneas, igual que las homogéneas, obedecen a una ecuación similar a la de ARRHENIUS; a partir de ecuaciones de este tipo es posible obtener valores para la energía y la entropía de activación implicadas en la reacción estudiada, aunque el significado de los valores así obtenidos requiere una detallada discusión.

IV.1.b.- La cinética de una reacción heterogénea

La velocidad de una reacción es una medida de su progresión en función del tiempo. Si en procesos homogéneos dicha progresión se determina a partir de la variación en las concentraciones de los reaccionantes o de los productos, en procesos heterogéneos la concentración no es un concepto válido. Una de las formas

más útiles de expresar el avance del proceso es a través del grado de reacción α . Así, en una reacción del tipo



la fracción α , transformada en un instante t , vendrá dada por N/N_{∞} siendo N el número de moles del gas D desprendidos hasta dicho momento y N_{∞} el número de moles de D que se habrán liberado cuando la reacción se haya completado. La velocidad de la reacción será, por tanto, $d\alpha/dt$.

Experimentalmente se comprueba que

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha, m, T, A, Y, G)$$

siendo m la masa del sólido, T , la temperatura, A , el área superficial, Y , el estado del sólido y G , la geometría de la muestra. Y toma en cuenta el estado energético del sistema, viniendo determinado por las características, número y distribución de los defectos; evidentemente, será función de la historia del sólido. G será particularmente importante en muestras en polvo y dependerá, por ejemplo, de si la muestra se encuentra extendida en una capa fina o prensada en forma de pastilla.

En un conjunto de experiencias es usual tomar m y G constantes, por ejemplo, utilizando idéntica cantidad de una misma muestra en cada determinación. Por las mismas razones, podremos también considerar A e Y constantes, resultando entonces,

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha, T)_{M, A, Y, G}$$

y, para una experiencia realizada en régimen isoterma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)_{T,M,A,Y,G} \quad \{IV.1\}$$

En el estudio experimental de la cinética de un proceso heterogéneo, una importante tarea consiste en determinar la naturaleza de la función {IV.1}, facilitando entonces la formulación de un mecanismo. Esta función vendrá determinada por la naturaleza de la etapa limitante del proceso. Dicha etapa puede ser la nucleación y crecimiento de los núcleos, la propagación de la interfase o la difusión del reactivo o el producto gaseosos.

Las curvas α/t obtenidas experimentalmente presentan diversas formas, pero la mayoría pueden considerarse derivadas de una curva como la representada en la figura IV.1.

La primera porción de la curva, desde el origen hasta a , una rápida pérdida inicial de peso, ha sido observada en algunos casos y se suele atribuir a la eliminación de gases fisisorbidos y a una descomposición inicial restringida a las primeras capas superficiales. La segunda sección, desde a hasta b , un período con pequeñas pérdidas de peso -difíciles de determinar en algunos casos- recibe el nombre de período de inducción. Cuando en las curvas α/t aparece esta sección aparece siempre seguida por otra (de b a c), caracterizada por un rápido aumento de la pendiente $d\alpha/dt$, recibiendo, por esta razón, el nombre de período de aceleración y apareciendo a continuación un período de deceleración (cd) en el que la pendiente disminuye. Esta sección cd es la única que invariablemente se halla presente en todas las curvas experimentales.

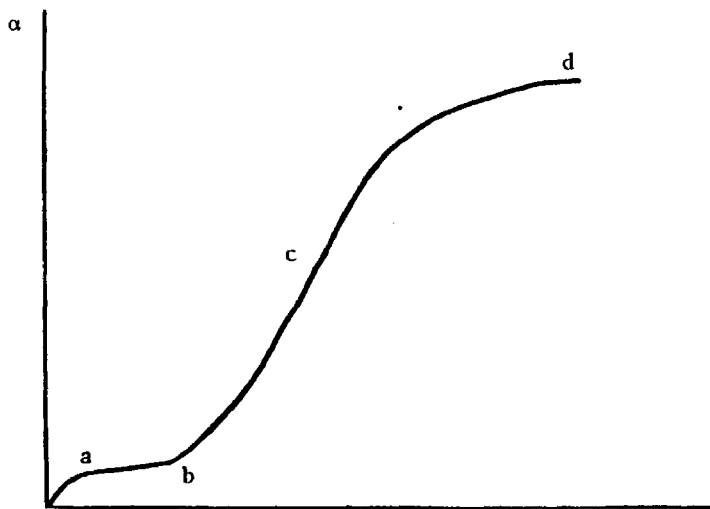


Figura IV.1.- Forma general de las curvas $\alpha = f(t)$.

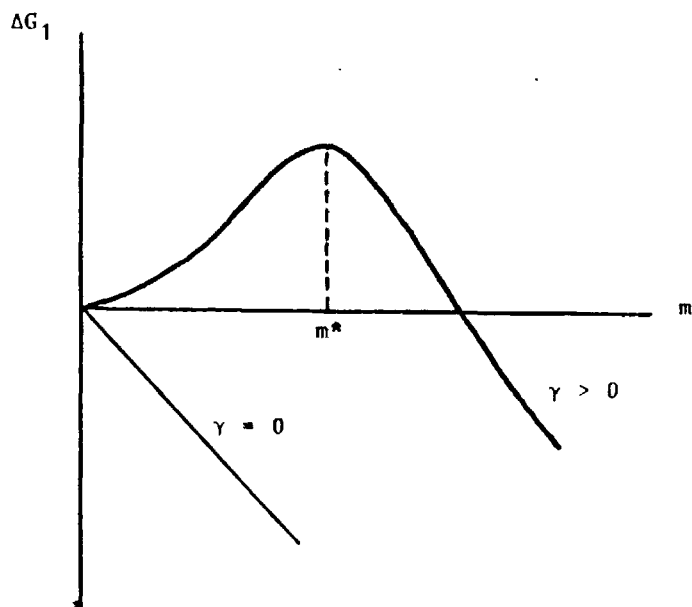
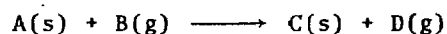


Figura IV.2.- Variación de energía libre en los procesos de nucleación y crecimiento.

IV.1.c.- *Consideraciones generales acerca del mecanismo de un proceso*

Consideremos nuevamente la reacción general:



La descomposición de A comenzará en aquellos lugares en que las fluctuaciones en la energía local igualen o excedan a la energía de actuación para el proceso de descomposición. Estos lugares se denominarán generalmente *núcleos de germinación*. Se encuentran localizados en los puntos, normalmente en la superficie, en que la energía es más alta, y estos puntos coinciden frecuentemente con dislocaciones y defectos estructurales, responsables de tensiones que provocan el mencionado aumento de la energía. Resulta evidente que el número y distribución de tales defectos depende del modo de preparación y de los tratamientos a que se haya sometido la muestra.

En general, los primeros fragmentos formados de la fase C conservarán las características estructurales de A, pero estas características se verán modificadas en los fragmentos de C más grandes. Consecuentemente en la interfase entre A y C existirá una tensión a cuya energía asociada denominaremos γ . Si es ΔG_C la variación de energía libre que acompaña a la formación de una molécula de C, el cambio de energía libre correspondiente a la formación de un fragmento de la nueva fase con m moléculas será:

$$\Delta G_1 = m\Delta G_C + \sigma\gamma \quad \{IV.2\}$$

donde σ es un factor geométrico igual a $4\pi r^2$ para una interfase esférica.

Si el volumen de una molécula de C es V_m , el número de moléculas será:

$$m = \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{V_m}$$

de donde

$$4\pi r^2 = (36 \pi V_m^2)^{1/3} m^{2/3}$$

que, junto con la ecuación {IV.2} conduce a:

$$\Delta G_1 = m \Delta G_C + (36 \pi V_m^2)^{1/3} m^{2/3}$$

o sea

$$\Delta G_1 = a m^{2/3} \gamma - b m \quad \text{{IV.3}}$$

donde $a = (36 \pi V_m^2)^{1/3}$ y $b = -\Delta G_C$. Puesto que γ es positivo y $a > b$, la ecuación {IV.3} muestra que ΔG_1 debe poseer un valor máximo cuando $m = m^*$, como se muestra en la figura IV.2. En esta figura vemos que aquellos fragmentos con $m < m^*$ serán inestables y tenderán a reconvertirse en A debido a que el cambio de energía libre que acompaña a un crecimiento es positivo. Por el contrario, para los fragmentos con $m > m^*$, dicho cambio de energía libre es negativo y, en consecuencia, estos fragmentos crecerán espontáneamente. Tales fragmentos se denominan *núcleos de crecimiento* o, simplemente, *núcleos*.

Si la energía de activación para el crecimiento de los núcleos en la interfase es menor que la de su formación, el crecimiento de los núcleos existentes predominará sobre la formación de

nuevos núcleos, y la fase producto presentará la forma de núcleos individuales distribuidos en una matriz de A. Así lo han comprobado en algunos casos WISCHIN⁽⁹⁸⁾ y GARNER et al.⁽⁹⁹⁾.

IV.1.d.- Cinética de nucleación

Si se representa por N_0 el número potencial de núcleos de germinación y N el número real de núcleos a tiempo t , la velocidad de aumento del número de núcleos podrá representarse por una ley cinética de primer orden, a condición de que la reacción de nucleación pueda ser considerada como un proceso aleatorio que se verifica en una sola etapa:

$$\frac{dN}{dt} = k (N_0 - N) \quad \text{IV.4}$$

y, por integración,

$$N = N_0 [1 - \exp(-kt)]$$

Introduciendo este valor de N_0 en {IV.4}, resulta la ley fundamental

$$\frac{dN}{dt} = kN_0 \exp(-kt) \quad \text{IV.5}$$

que expresa la disminución exponencial de la velocidad de nucleación en función del tiempo. Al comienzo del proceso, y especialmente si k es pequeño, lo que implica una velocidad de activación para la nucleación muy alta, la velocidad de nucleación es constante:

$$\frac{dN}{dt} = kN_0$$

Si la formación de un núcleo resulta de un proceso bimolecular que implique la combinación de dos especies intermediarias,

tendremos:

$$\frac{dN}{dt} = k N_1 N_2$$

y, suponiendo que la velocidad de formación de estas especies sea constante, es decir:

$$N_1 = k_1 N_{01} t$$

$$N_2 = k_2 N_{02} t$$

tendremos:

$$\frac{dN}{dt} = k' t^2 \quad \text{[IV.6]}$$

que por integración conduce a:

$$N = 1/3 k' t^3$$

Resulta así una nueva cinética en que el tiempo aparece elevado a una potencia superior a la unidad. Podríamos igualmente imaginar un proceso plurimolecular (n) que condujera a una ley en t^{n+1} . Sin embargo, estas expresiones no son válidas más que si la reacción inversa (descomposición de núcleos) se verifica a una velocidad despreciable con respecto a la de la reacción directa. Por otra parte, tanto para el crecimiento exponencial como para la ley potencial, el razonamiento no toma en cuenta el hecho de que un núcleo puede englobar a otro en el curso de su evolución.

IV.1.e.- Crecimiento de los núcleos

En algunos casos favorables, es posible observar los núcleos por métodos microscópicos y, por tanto, seguir su crecimiento determinando sus dimensiones. Gracias a estas observaciones directas

la ley de crecimiento de los núcleos puede ser establecida. Sea V el volumen total ocupado por los núcleos cuando el tiempo es t , e y el instante en el que comienza el crecimiento de los núcleos; si llamamos $v(y, t)$ al volumen de un núcleo en el instante t y $(dN/dt)_y$ la velocidad de nucleación en el instante y , entonces

$$v(y, t) \left(\frac{dN}{dt} \right)_y$$

representará el aumento en el volumen de los núcleos en el intervalo de tiempo comprendido entre y e $y+dy$. Si el núcleo es esférico, su volumen en el instante t será:

$$v(y, t) = 4/3 \pi |r(y, t)|^3$$

en donde el radio $r(y, t)$ representa la variable cuya medida directa es posible. Si el crecimiento es homotético y transcurre a velocidad constante, el radio aumentará según una ley de la forma $k(t-y)$, y

$$v(y, t) = 4/3 \pi k^3 (t-y)^3$$

y, por tanto, en el instante t

$$V(t) = \int_0^t 4/3 \pi k^3 (t-y)^3 (dN/dt)_y dy \quad \{IV.7\}$$

La transposición de esta expresión al crecimiento de los núcleos en una o dos dimensiones es fácil. Para obtener $V(t)$, bastará con introducir la expresión correcta de $(dN/dt)_y$. Si la velocidad de nucleación obedece, por ejemplo, a la expresión {IV.6}, tendremos:

$$V(t) = \int_0^t 4/3 \pi k^3 (t-y)^3 k' y^2 dy$$

que conduce a:

$$v(t) = \pi/45 k^3 k' t^6$$

o sea,

$$v(t) \propto t^6$$

En la descomposición del nitruro de bario se ha determinado una ley cinética de este tipo⁽¹⁰⁰⁾.

Las precedentes deducciones no pueden conducir, sin embargo, más que a expresiones aproximadas, puesto que nuevamente hemos prescindido de la interacción entre los núcleos. Por otra parte, no es completamente lícito considerar la velocidad de nucleación como constante, ya que se ha constatado⁽¹⁰⁰⁾ que la velocidad de crecimiento de los núcleos pequeños es menor que la de los grandes. Asimismo, es preciso señalar que para un crecimiento bidimensional, la ecuación {IV.7} prevé una dependencia de α según t^5 y según t^4 para un crecimiento monodimensional.

IV.1.f.- Nucleación rápida seguida de un crecimiento superficial rápido.

Cuando la nucleación se produce muy rápidamente en la superficie de un cristal, la velocidad de la transformación $A \rightarrow B$ está controlada por la velocidad de progresión de la interfase reaccional. Si todas las partes de esta interfase tienen propiedades idénticas, la velocidad global de la reacción será proporcional

a su superficie, es decir $k_1 A$. En general la constancia de k_1 se observa cuando los núcleos tienen una forma geométrica simple, por ejemplo, hemisférica.

Si designamos por N el número de moles de la sustancia inicial, de peso molecular M , situadas en la interfase, la velocidad de transformación será:

$$-\frac{dN}{dt} = k N$$

donde k depende de la entropía y la energía de activación. Llamando n al número de moles por unidad de superficie de la interfase ($n=N/A$) tendremos:

$$-\frac{dN}{dt} = K n A$$

Si el avance de la reacción lo determinamos en función de la pérdida de peso:

$$\alpha = f \cdot \frac{\Delta m}{m_0}$$

siendo f una constante función de los coeficientes estequiométricos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = - \frac{f}{m_0} \frac{d\Delta m}{dt}$$

y,

$$\frac{d\Delta m}{dt} = M \frac{dN}{dt}$$

de donde

$$\frac{d\alpha}{dt} = - \frac{f}{m_0} M \frac{dN}{dt} = kNA \frac{fM}{m_0}$$

Para un grano determinado, la extensión de la interfase decrece en función del tiempo. Al principio de la reacción, la determinación de da/dt permite deducir $kNfM/m_0$, puesto que A se identifica con la superficie del grano. Si la nucleación está confinada a ciertas caras cristalinas, termodinámicamente menos estables y más ricas en defectos, la expresión analítica de α dependerá evidentemente de la geometría del grano.

Si la nucleación se efectúa sobre todas las caras, considerando el caso más simple de un grano esférico en cuyo seno la interfase se propaga concéntricamente a lo largo del radio inicial a de la esfera:

$$\alpha = C \frac{4/3 \pi a^3 - 4/3 \pi (a - k't)^3}{4/3 \pi a^3} = C \left| 1 - \left(1 - \frac{k't}{a}\right)^3 \right|$$

donde t representa ahora el tiempo transcurrido entre el tiempo real, t_r , y el final del período de latencia, t_0 .

IV.1.g.- La ingestión de núcleos

En las consideraciones precedentes, no hemos tenido en cuenta las interacciones entre núcleos. Dado que el sistema evoluciona a partir de las condiciones iniciales, los núcleos pueden perturbarse mutuamente en su crecimiento. Cuando las superficies de dos núcleos en fase de crecimiento se tocan, el aumento de su volumen se hace inferior a los valores calculados por las relaciones antes deducidas. Además, la ingestión de lugares potenciales de nuclea-

ción por los núcleos ya formados tiene por efecto reducir la velocidad efectiva de nucleación. En la figura IV.3 se han representado estos fenómenos de solapamiento e ingestión. Para expresar matemáticamente la ingestión la noción de *núcleos fantasmas* ha resultado de gran utilidad.

Designemos nuevamente por N_0 el número de núcleos potenciales en el instante inicial, $t = 0$. Al cabo de un tiempo t , el número $N(t)$ de entre ellos se han hecho activos y están en fase de crecimiento y $N''(t)$ núcleos fantasmas han sido incorporados a los primeros. La disminución en el número de núcleos potenciales en el intervalo de tiempo dt (es decir, $-dN'$) es igual a $(dN + dN'')$, mientras que la velocidad de aumento en el número de núcleos, admitiendo la ley experimental, es proporcional al número potencial de núcleos:

$$\frac{dN}{dt} = k N'$$

Si se desprecia el fenómeno de ingestión $dN = -dN'$, y, por tanto,

$$-\frac{dN'}{dt} = k N'$$

Designando ahora por α_f el grado de avance ficticio de la reacción en estas condiciones, la expresión {IV.7} nos lleva a,

$$\alpha = \frac{4 \pi N_0 k k'^3}{3 V_0} \int_0^t (t-y)^3 \exp(-ky) dy \quad \text{{IV.8}}$$

para núcleos esféricos que aparecen según la ley exponencial {IV.5}.

135

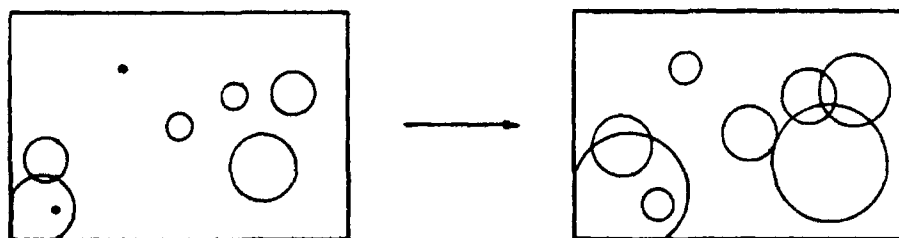


Figura IV.3.- Representación esquemática de los procesos de crecimiento e ingestión.

AVRAMI ha demostrado que si el fenómeno de nucleación es puramente aleatorio y se produce en puntos repartidos al azar en la masa de un bloque voluminoso,

$$d\alpha = (1-\alpha) d\alpha_f \quad \text{(IV.9)}$$

siendo α el avance real de la reacción. En efecto, si $\alpha = 0$, $d\alpha = d\alpha_f$, puesto que la ingestión de un núcleo por otro es infinitamente improbable en el instante inicial y, por el contrario, si $\alpha = 1$, $d\alpha = 0$. Hagamos ahora:

$$\alpha_f = \frac{N_0 - N'}{N_0} = 1 - \frac{N'}{N_0}$$

$$\alpha = \frac{N}{N_0}$$

puesto que $N' = N_0 - N - N''$, ó

$$\frac{N'}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0} - \frac{N''}{N_0}$$

$$\alpha = \alpha_f - \frac{N''}{N_0}$$

y

$$d\alpha = d\alpha_f - d(N''/N_0)$$

Para satisfacer la ley de AVRAMI, basta que:

$$\frac{d(N''/N_0)}{d\alpha} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Integrando la relación (IV.9) entre $\alpha = 0$ y α , e igualando a (IV.8), resulta

$$-\log(1-\alpha) = \frac{8\pi N_0 k'{}^3}{V_0 k^3} \left[\exp(-kt) - 1 + kt - \frac{(kt)^2}{2!} + \frac{(kt)^3}{3!} \right] \quad \{\text{IV.10}\}$$

Esta relación permite calcular el grado de avance real para grandes cristales en que la nucleación es aleatoria y en que el crecimiento de los núcleos es bidimensional. Si $\alpha \ll 1$, $-\log(1-\alpha) \approx \alpha$ y se encuentra la solución válida despreciando la ingestión entre los núcleos. Si α se aproxima a la unidad, para valores elevados de kt , el corchete del segundo miembro de la ecuación {IV.10} se reduce esencialmente al término en t^3 :

$$\alpha = 1 - \exp \left[-\frac{4\pi N_0 k'{}^3}{3 V_0 k^3} t^3 \right]$$

La teoría que acabamos de presentar no tiene un alcance general, puesto que el proceso de ingestión no sólo depende de la ley de aparición de los núcleos y de su crecimiento, sino también de factores puramente morfológicos que condicionan su localización. La interpenetración de los núcleos complica las últimas etapas de la reacción hasta tal punto que resulta muy difícil proponer un modelo que dé cuenta del avance de la interfase reaccional. La relación de AVRAMI-EROFYEV (ecuación {IV.10}), no explica los fenómenos más que si la interfase permanece intacta. Sin embargo, debido a la diferencia de volúmenes molares entre el producto de la reacción y la fase inicial la interfase adopta formas complicadas, aislando bloques de material desprovisto de núcleos. En estos bloques aislados, se admite, en general, que cada molécula posee la misma probabilidad de descomposición, de manera que se considera habitual-

mente una cinética de primer orden, lo que conduce a una ley del tipo:

$$- \log (1 - \alpha) = k t$$

IV.1.h.- Leyes de difusión

Consideremos, finalmente, aquellos casos en que la difusión de una de las especies gaseosas participantes en la reacción controla la velocidad del proceso. Si bien un análisis detallado de los tratamientos teóricos que conducen a las leyes cinéticas aplicables en tales casos está fuera de lugar en la presente memoria, cabe señalar que todas las formulaciones se basan en las leyes de Fick

Primera ley: $\vec{J} = -D \vec{g} \text{rad } C$

Segunda ley: $\frac{\partial C}{\partial t} = D \text{div } \vec{g} \text{rad } C = D \nabla^2 C$

Siendo J el flujo de sustancia que difunde, C la concentración de dicha especie en el punto de coordenadas (x, y, z) en un instante t , D el coeficiente de difusión, independiente de las coordenadas y de la concentración de la especie, y

$$\nabla^2 C = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

Como resultado de estos tratamientos, debidos entre otros a WAGNER⁽¹⁰¹⁾, JOST⁽¹⁰²⁾, GINSTLING y BROUHNSTEIN⁽¹⁰³⁾, y CARTER⁽¹⁰⁴⁾, se obtienen finalmente ecuaciones del tipo:

$$\alpha^2 = k.t$$

$$(1-\alpha) \ln (1-\alpha) + \alpha = k.t$$

$$|1 - (1-\alpha)^{1/3}|^2 = k.t$$

$$(1 - 2/3 \alpha) - (1-\alpha)^{2/3} = k.t$$

con dependencia directamente proporcional entre k y el coeficiente de difusión D .

IV.2.- UTILIZACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

IV.2.a.- Método isoterma.- Utilización de los resultados experimentales

Uno de los métodos más adecuados para el análisis de las curvas α/t es el propuesto por SHARP et al.⁽¹⁰⁵⁾, que brevemente describiremos a continuación.

Si la curva isoterma de descomposición se representa por una ecuación de la forma:

$$f(\alpha) = k \cdot t \quad \text{IV.11}$$

aplicando el concepto de período de semirreacción, $t_{0,5}$, obtendremos:

$$f(0,5) = k \cdot t_{0,5}$$

de donde, en la ecuación {IV.11}, tendremos:

$$f(\alpha) = f(0,5) \cdot \frac{t}{t_{0,5}}$$

Pueden, en consecuencia, construirse curvas teóricas para cada $f(\alpha)$ cambiando la variable t por $(t/t_{0,5})$. Las curvas así calculadas para las ecuaciones cinéticas formuladas en los apartados anteriores se han presentado en la figura IV.4.

Comparando entonces las curvas experimentales $\alpha = f(t)$ transformadas punto por punto en $\alpha = f(t/t_{0,5})$ con las curvas teóricas obtenidas, es posible seleccionar con relativa facilidad la ecuación cinética que mejor se adapte al proceso en estudio, y el modelo teórico utilizado para formular la ecuación escogida pue-

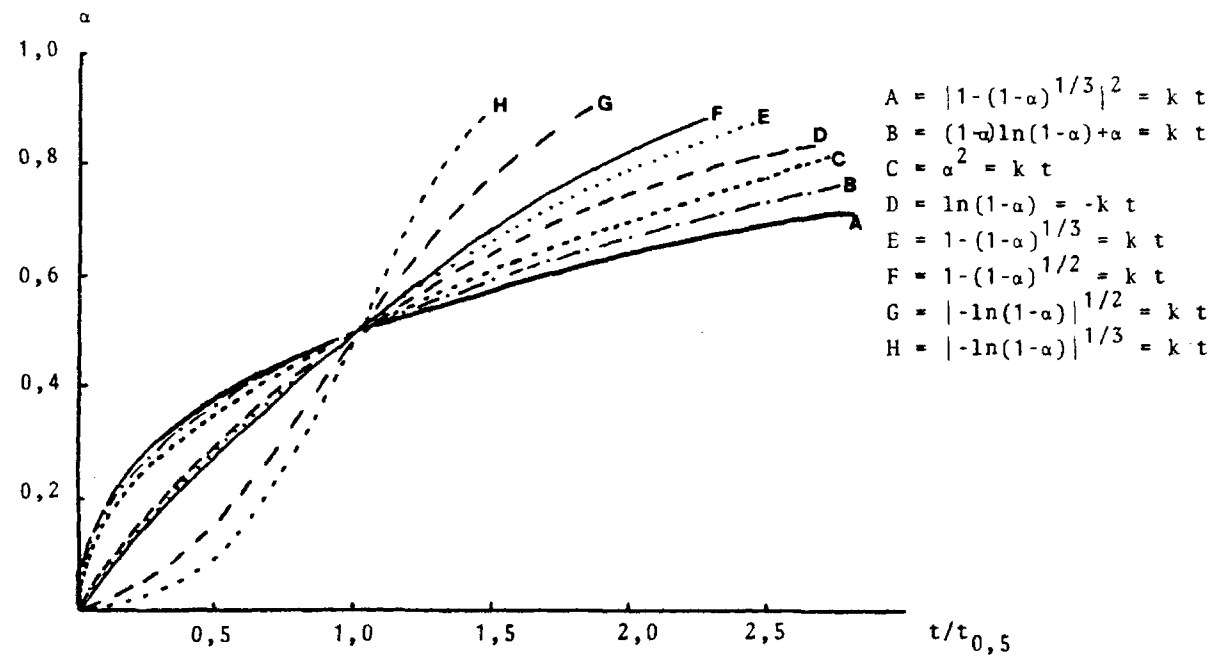


Figura IV.4.- Curvas teóricas $\alpha = f(t/t_{0,5})$ correspondientes a las ecuaciones cinéticas más habituales.

de aplicarse a la reacción. Sin embargo, en general, no es posible decidir inequívocamente un mecanismo a partir de las representaciones isothermas $\alpha = f(t)$, debido a que frecuentemente las curvas -- teóricas obtenidas a partir de formulaciones muy diferentes pueden resultar muy parecidas.

IV.2.b.- Método auxotermo.- Utilización de los resultados experimentales.

La hipótesis de partida consiste en suponer que la velocidad de desaparición de las sustancias que reaccionan es proporcional a la concentración, fracción molar o cantidad de reactivo que queda sin descomponer.

$$-\frac{dx}{dt} = k \cdot x^n \quad \text{(IV.12)}$$

De acuerdo con la ecuación de ARRHENIUS {IV.13}:

$$k = z \cdot e^{-E^*/RT} \quad \text{(IV.13)}$$

Relacionando las ecuaciones anteriores {IV.12 y IV.13}, se deduce:

$$\frac{E^*}{RT^2} dT = d \ln \left(-\frac{dx}{dt} \right) - n d \ln x$$

Integrando esta expresión entre valores próximos de temperatura, T_1 y T_2 :

$$-\frac{E^*}{R} \left| \frac{1}{T} \right|_1^2 = \left| \ln \left(-\frac{dx}{dt} \right) \right|_1^2 - n \left| \ln x \right|_1^2$$

Es decir:

$$-\frac{E^*}{R} \Delta T^{-1} = \Delta \ln \left(-\frac{dx}{dt}\right) - n \Delta \ln x$$

Dividiendo por $\Delta \ln x$:

$$\frac{-\frac{E^*}{R} (\Delta T)^{-1}}{\Delta \ln x} = \frac{\Delta \ln \left(-\frac{dx}{dt}\right)}{\Delta \ln x} - n \quad \text{\{IV.14\}}$$

Y, por tanto, la representación de

$$\frac{\Delta \ln \left(-\frac{dx}{dt}\right)}{\Delta \ln x} \text{ frente a } \frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \ln x}$$

origina una recta de pendiente $-E^*/R$ y cuya ordenada en el origen es n . De esta forma se puede obtener gráficamente la energía de activación y el orden de la ecuación cinética.

La ecuación final {IV.14} adopta formas diferentes según la manera de expresar x . En nuestro caso, x representará la cantidad de sustancia reaccionante descompuesta. Por tanto, se puede escribir en función de la pérdida de peso total, W_c , y la pérdida correspondiente a un momento t .

$$n_t = n_0 - x$$

n_0 = Número inicial de moles.

x = Número de moles del mismo compuesto transformados.

n_t = Número de moles que quedan en el instante t .

$$W = 2 x M = 36 x. \quad \text{\{IV.15\}}$$

$$W_c = 2 n_0 M = 36 n_0. \quad \text{\{IV.16\}}$$

W = Pérdida de peso en el tiempo t .

W_c = Pérdida de peso al término de la reacción.

M = 18, peso molecular del H_2O .

Dividiendo {IV.15} por {IV.16}:

$$n_t = n_o - n_o \frac{W}{W_c} \quad \text{{IV.17}}$$

Diferenciando esta expresión respecto a t ;

$$\frac{dn_t}{dt} = \frac{n_o}{W_c} \cdot \frac{dW}{dt} \quad \text{{IV.18}}$$

La ecuación {IV.14} puede expresarse en términos de la cantidad de reactivo descompuesto, suponiendo $n_t = x$:

$$\frac{-\frac{E^*}{R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \ln n_t} = -n + \frac{\Delta \ln \left(\frac{dn_t}{dt} \right)}{\Delta \ln n_t}$$

Teniendo en cuenta la ecuación {IV.18}:

$$\frac{-\frac{E^*}{R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \ln n_t} = -n + \frac{\Delta \ln \left(\frac{n_o}{W_c} \cdot \frac{dW}{dt} \right)}{\Delta \ln n_t} \quad \text{{IV.19}}$$

Restando la ecuación {IV.15} de la {IV.16}:

$$W_c - W = 2 M (n_o - x)$$

$W_c - W$ = Cantidad de sustancia que queda sin reaccionar.

La ecuación {IV.19} puede expresarse en función de magni-

tudes que puedan determinarse experimentalmente; teniendo en cuenta la ecuación {IV.17}:

$$n_t = \frac{1}{2M} (W_c - W)$$

Denominando $W_R = W_c - W$, queda,

$$n_t = \frac{W_R}{2M} \quad \text{{IV.20}}$$

Sustituyendo en la ecuación {IV.19} el valor de n_t dado por {IV.20}, podemos escribir:

$$\frac{-\frac{E^*}{R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \ln W_R} = -n + \frac{\Delta \ln \left(\frac{dW}{dt}\right)}{\Delta \ln W_R} \quad \text{{IV.21}}$$

Se utilizará esta ecuación para analizar los resultados experimentales.

Puesto que el aparato que hemos utilizado no dispone de derivatógrafo, se plantea el problema de la determinación de dW/dt con un grado suficiente de exactitud. Habitualmente ⁽¹⁰⁶⁾ el método empleado para el cálculo de pendientes es gráfico, lo que introduce en los resultados una notable incertidumbre. Si tomamos en consideración que, como han señalado CRIADO et al. ⁽¹⁰⁷⁾ frecuentemente es difícil distinguir en el método auxotermo entre determinadas ecuaciones cinéticas que conducen a resultados muy similares, esta incertidumbre puede bastar para hacer poco fiables los resultados obtenidos.

Por estas razones hemos optado por un método analítico para el cálculo de velocidades de pérdida de peso, utilizando para ello dos programas internos de la calculadora TEXAS INSTRUMENTS mo-

delo TI-59. El método consiste, esencialmente, en efectuar un ajuste polinomial de quinto grado utilizando seis parejas de valores (W,t). obteniendo así una ecuación del tipo:

$$W = at^5 + bt^4 + ct^3 + dt^2 + et + f$$

que, derivando, conduce a:

$$(dW/dt) = 5at^4 + 4bt^3 + 3ct^2 + 2dt + e$$

permitiendo así el cálculo analítico de las pendientes en la curva $W = f(t)$.

El método ha sido contrastado con las ecuaciones teóricas de más frecuente uso en cinética heterogénea, obteniéndose en todos los casos una diferencia inferior al 1 % entre las pendientes calculadas a partir de la ecuación original y las estimadas a través del ajuste polinomial. En el Apéndice de la presente memoria se presenta un ejemplo de cálculo, con las correspondientes instrucciones de utilización, sobre la base de una ecuación cinética de la forma $1 - (1-\alpha)^{1/3} = kt$.

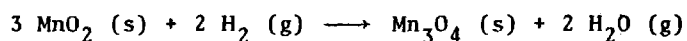
IV.3.- REDUCCION CON H_2 DE MnO_2 .- PRESENTACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

IV.3.a.- Reducción isoterma.

Las experiencias se han efectuado en el aparato descrito en el Capítulo III de la presente memoria, a temperaturas de 280, 290 y 300°C y presión inicial de 400 torr. La selección de estas condiciones de operación se efectuó en función de los resultados obtenidos en experiencias previas en que la reducción se verificó en régimen auxotermo a diferentes presiones de gas. En las condiciones indicadas, los tiempos de reacción son adecuados para minimizar el error que pudiera provenir de ligeras variaciones en la velocidad de arrastre del registro, en tanto que las combinaciones temperatura/tiempo/presión garantizan que los fenómenos de difusión a través de las paredes del recinto de reacción son lo suficientemente pequeños como para no ejercer un efecto apreciable sobre la presión de gas y proporcionan, al mismo tiempo, un aceptable margen de seguridad durante las reducciones (no exentas de riesgo a estas temperaturas).

La pirolusita utilizada es la proveniente de una muestra de origen mineral, originalmente clasificada como manganita, procedente de Alemania, y a la que en capítulos precedentes nos hemos referido como muestra M-1.

El avance de la reacción se ha determinado en función de la pérdida de peso registrada en el transcurso del proceso, en la siguiente forma: de acuerdo con la estequiometría de la reacción:



y admitiendo que el agua formada es eliminada de forma total en el curso de la reducción, a partir de un peso inicial W_0 , la reducción completa ($\alpha = 1$) suministrará un peso final de:

$$W_f = W_0 \times \frac{228,82}{3 \times 86,94} = 0,877 W_0$$

siendo 288,82 y 86,94 los respectivos pesos-fórmula de Mn_3O_4 y MnO_2 :

En consecuencia, en un instante dado en que el peso de la muestra es W , el avance de la reacción será, de acuerdo con dicha relación

$$\alpha = \frac{1}{0,877} \frac{W}{W_0} = 1,140 \frac{W}{W_0}$$

En la figura IV.5 se representan las correspondientes isoterma $\alpha = f(t)$ obtenidas en las condiciones descritas. Se observa en ellas la existencia de un apreciable periodo de inducción -- (próximo a 6 minutos en la reducción efectuada a 280°C) que se va reduciendo de manera notable al aumentar la temperatura.

La conversión de estas isoterma a la forma $\alpha = f(t/t_{0,5})$, siendo $t_{0,5}$ el periodo de semirreacción, suministra las curvas que se representan en la figura IV.6. Por comparación con las curvas teóricas de la figura IV.4, encontramos una buena concordancia con una ecuación del tipo:

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = k \cdot t$$

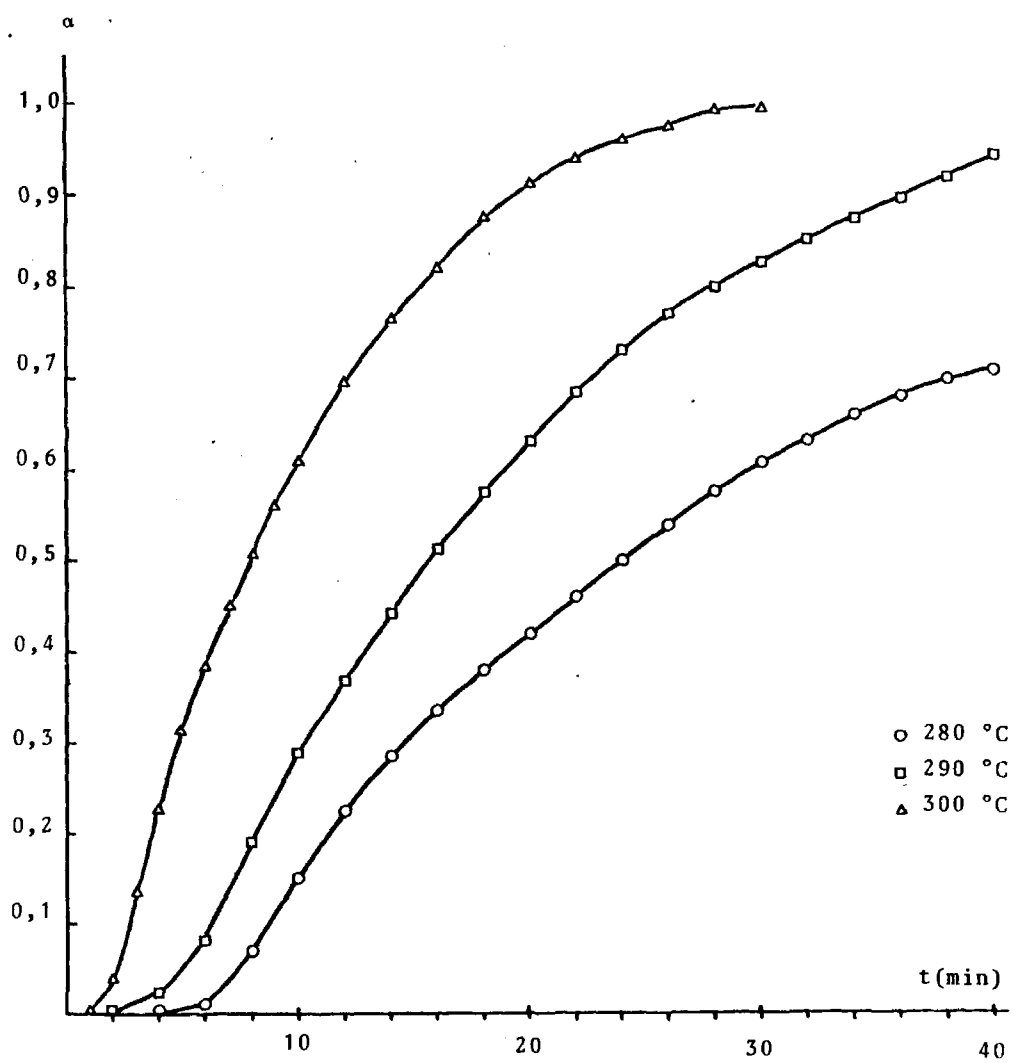


Figura IV.5.- Isothermas de reducci3n en atm3sfera de H_2 de $\beta\text{-MnO}_2$.

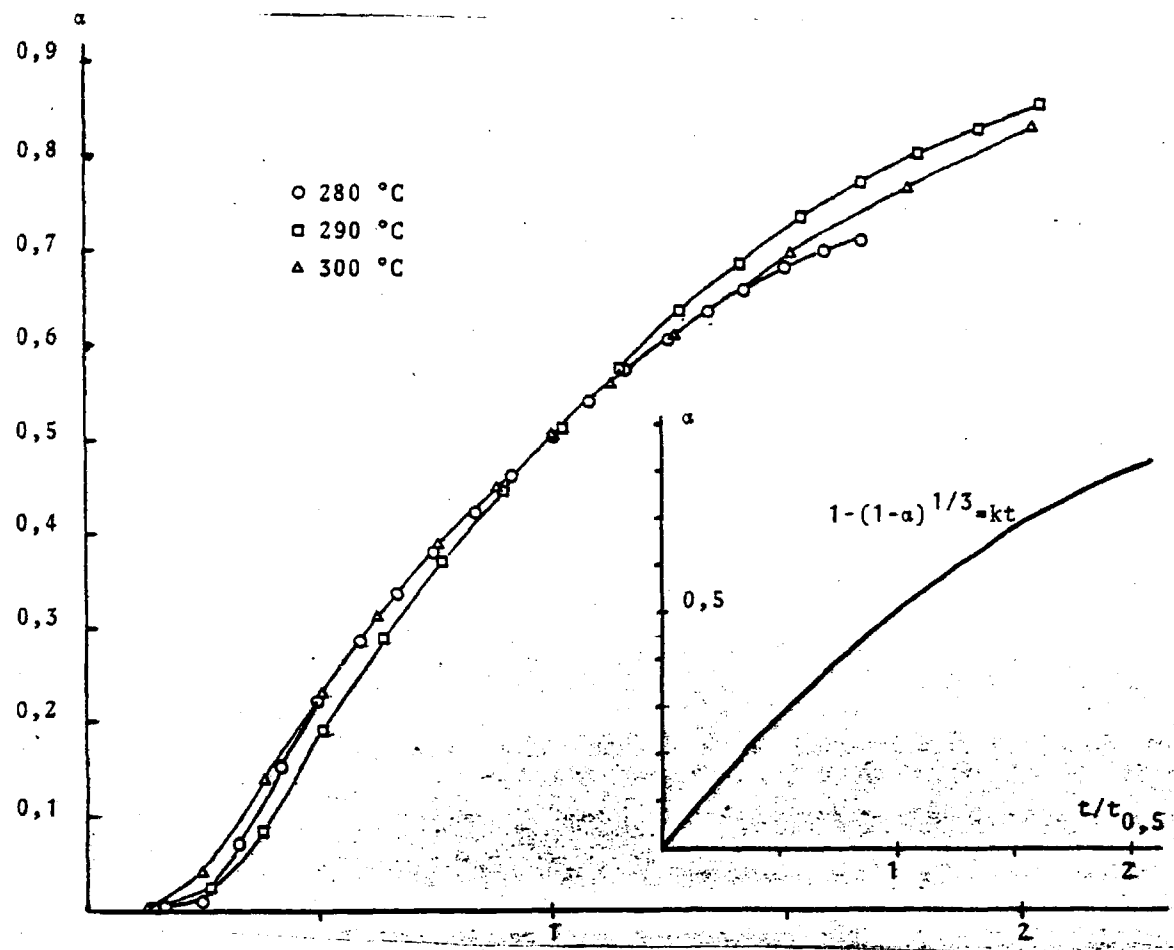


Figura IV.6.- Isotermas de reducción en atmósfera de H_2 de $\alpha-MnO_2$ en forma reducida.

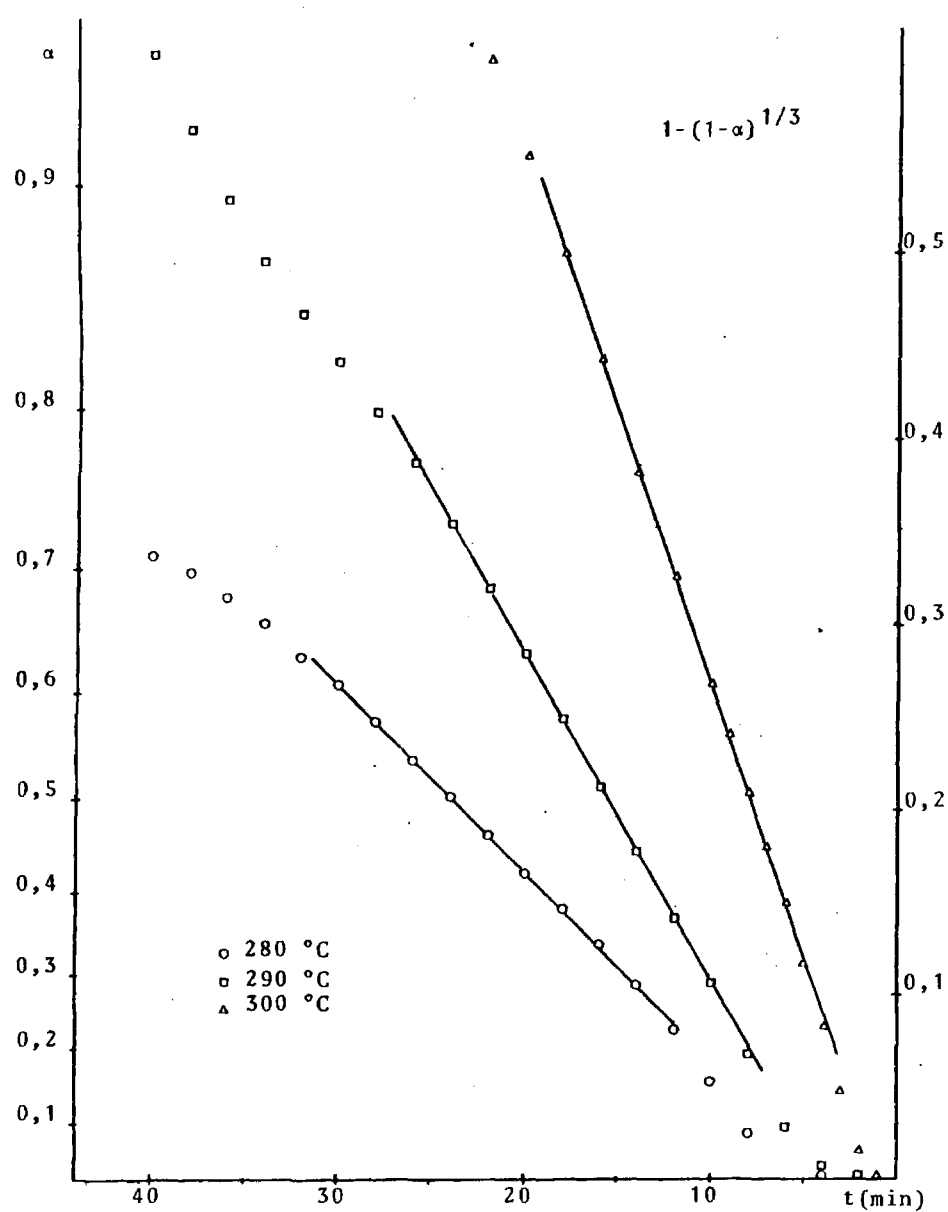


Figura IV.7.- Representación de las isotermas de reducción en la forma $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = f(t)$.

En la figura IV.7 se representan estas isothermas en la forma $1 - (1-\alpha)^{1/3} = f(t)$. Como puede verse, el ajuste a una recta es muy bueno en un intervalo suficiente de valores de α (de 0,2 a 0,6 para la isoterma obtenida a 280°C y de 0,2 a 0,85 para la obtenida a 300°C). En la tabla IV.1 se dan los tiempos de semirreacción, las pendientes determinadas para estas rectas y los correspondientes coeficientes de correlación. En los tres casos obtenemos ordenadas en el origen negativas, como corresponde a la existencia del periodo de inducción ya citado.

Si estas pendientes son proporcionales a las correspondientes constantes de velocidad de reacción, admitiendo la validez de la ecuación de ARRHENIUS,

$$k = A \exp (-E^*/RT)$$

la representación $\ln k = f(1/T)$ debe suministrar una recta de pendiente $-E^*/R$ que permitirá hallar un valor para la energía de activación. En la figura IV.8 se ha efectuado dicha representación. Como puede verse, el ajuste es muy bueno ($r = 0,9996$), siendo la pendiente igual a -16.789 K , que permite calcular

$$E^* = 33,5 \text{ Kcal/mol}$$

No obstante, e incluso admitiendo que las pendientes de las rectas $1 - (1-\alpha)^{1/3} = a + bt$ son proporcionales a constantes de velocidad que verifican la ecuación de ARRHENIUS, el ajuste a una ecuación cinética no es, en general, suficiente para atribuir un significado a tales constantes ni para formular un modelo reac-

TABLA IV.1.- Periodos de semirreacción, pendientes y coeficientes de correlación calculados para las rectas $1-(1-\alpha)^{1/3}=kt$.

<u>Temperatura (°C)</u>	<u>$t_{0,5}$ (min)</u>	<u>Pendiente</u>	<u>r</u>
280	23,9	0,0101	0,9992
290	15,6	0,0178	0,9998
300	7,9	0,0293	0,9999

TABLA IV.2.- Superficies específicas y volúmenes de microporos de los productos de reducción con H_2 de $\beta\text{-MnO}_2$

<u>α</u>	<u>S_{BET} (m^2/g)</u>	<u>V_o (cm^3/g)</u>
0	60,6	$8,87 \cdot 10^{-3}$
0,27	74,4	$7,24 \cdot 10^{-3}$
0,59	88,2	$8,09 \cdot 10^{-3}$
0,88	98,2	$9,97 \cdot 10^{-3}$

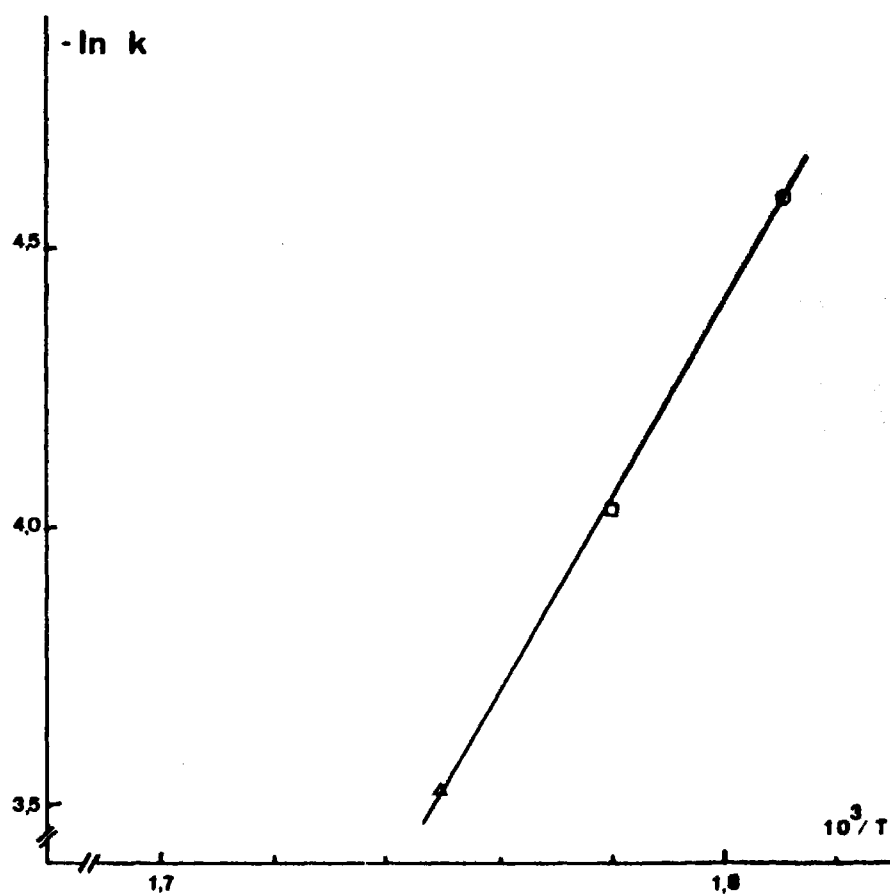
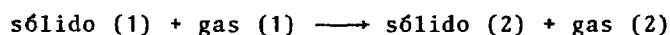


Figura IV.8.- Representación de la ecuación de ARRHENIUS correspondiente a las reducciones con H_2 de $\beta\text{-MnO}_2$

cional. Ordinariamente es preciso recurrir para ello a determinaciones complementarias de muy variada índole que suministren información adicional acerca del mecanismo de la reacción.

En nuestro caso, con una reacción del tipo:



un modelo reaccional aceptable deberá dar cuenta de la forma en que el gas (1) inicia la reacción y de la manera en que el gas (2) abandona el sistema. A la vista de la ecuación cinética obtenida, es posible postular que el proceso no está controlado por la difusión del reductor, como, por otra parte, era de esperar a la vista de la elevada presión de hidrógeno utilizada. Con el fin de obtener información complementaria sobre los aspectos mencionados, se ha efectuado un estudio de la evolución de las propiedades texturales del sistema en el transcurso de la reducción.

IV.3.b.- Evolución textural en el transcurso de la reducción.

Se han obtenido las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a su temperatura de ebullición sobre el material inicial y sobre tres productos parcialmente reducidos a 290°C, correspondientes a avances de reacción $\alpha = 0,27, 0,29$ y $0,88$. La técnica experimental utilizada ha sido la ya descrita en el Capítulo III de la presente memoria. En la figura IV.9 se representan dichas isothermas, pudiendo apreciarse que corresponden al tipo II de la clasificación B.D.D.T. y presentan en todos los casos bucles de histéresis que -

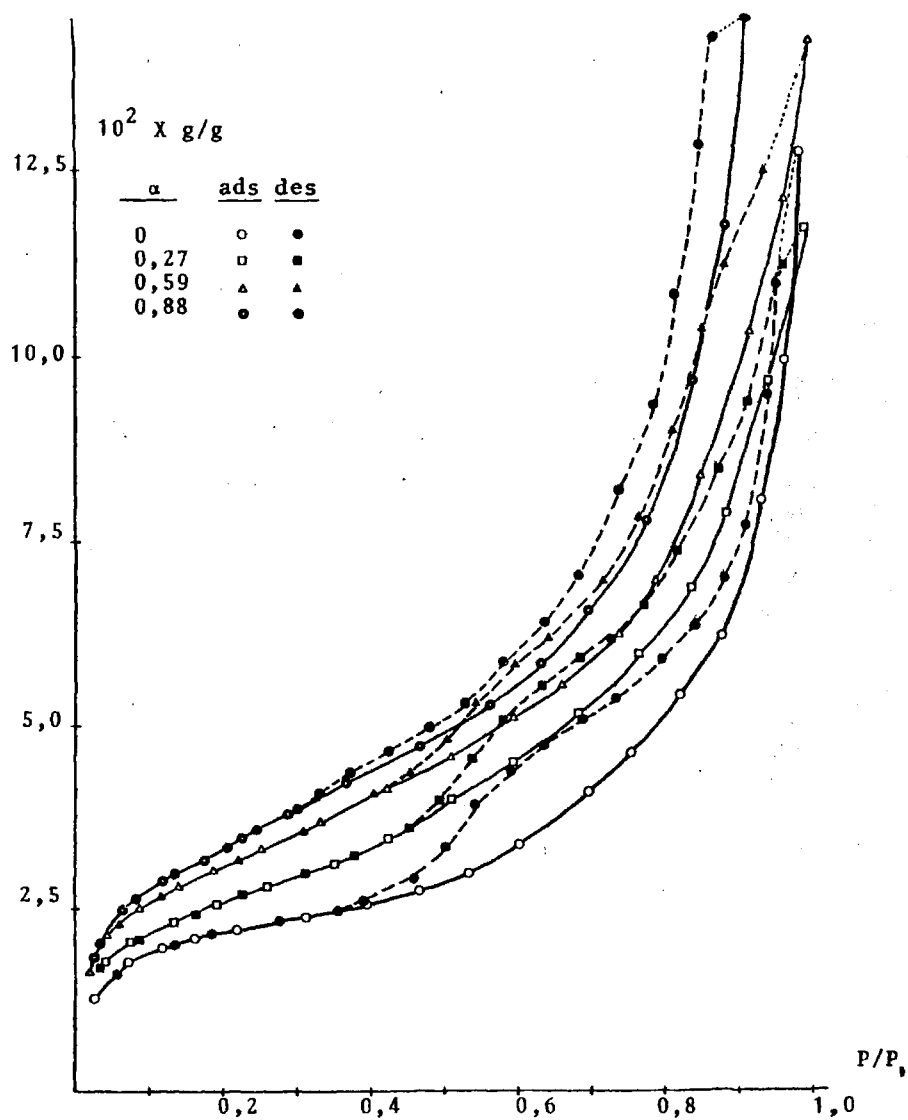


Figura. IV.9.- Isothermas de adsorción-desorción de N_2 sobre los productos de reducción de $\beta\text{-MnO}_2$.

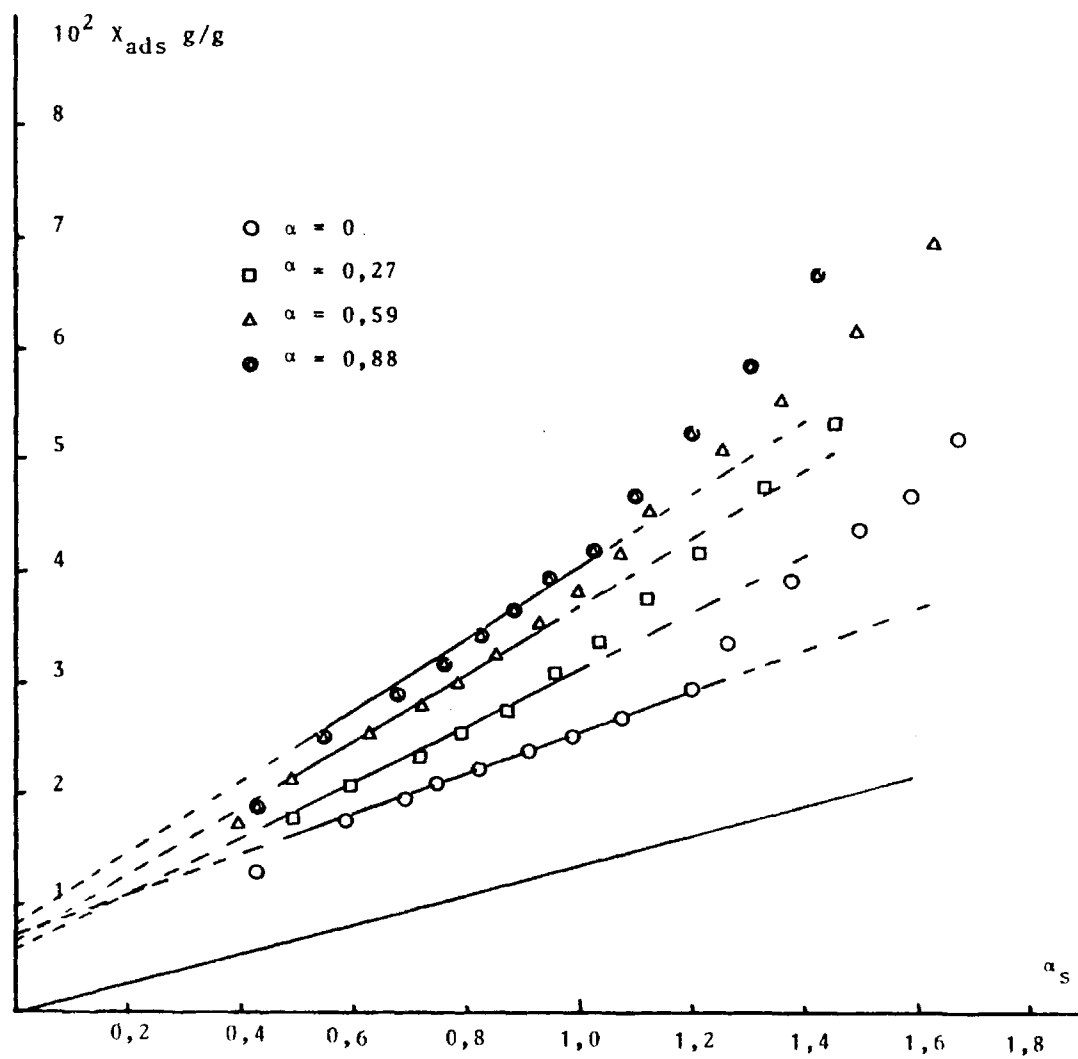


Figura IV.10.- Isothermas α_s correspondientes a los productos de reducción de $\beta\text{-MnO}_2$.

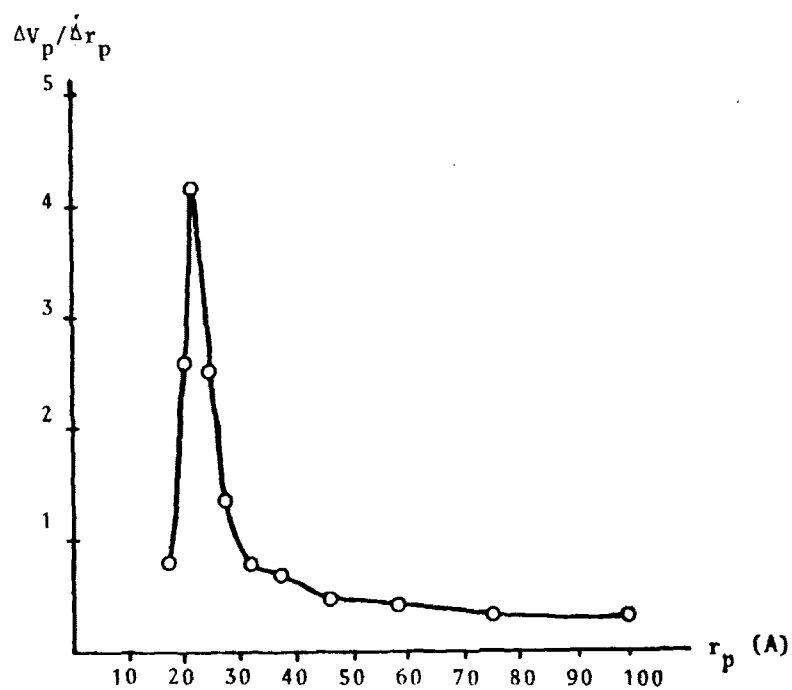


Figura IV.11.- Distribución de radios de poros correspondiente a la muestra inicial ($\alpha = 0$).

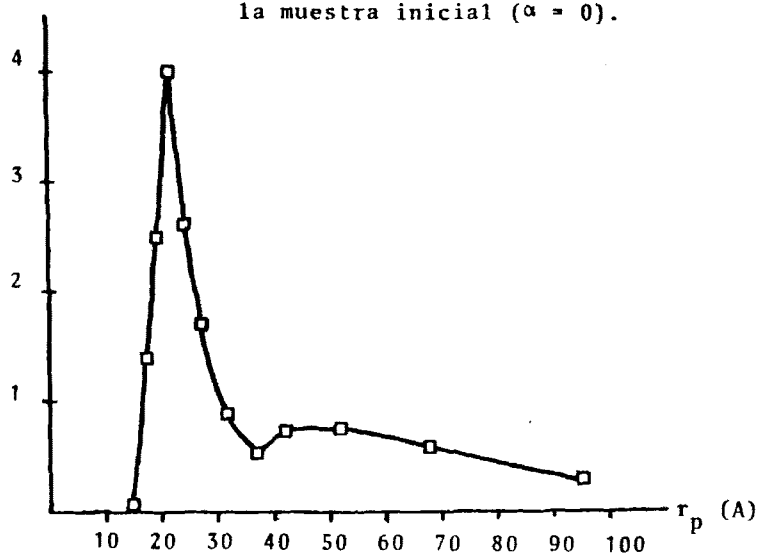


Figura IV.12.- Distribución de radios de poros correspondiente a la muestra reducida hasta $\alpha = 0.27$

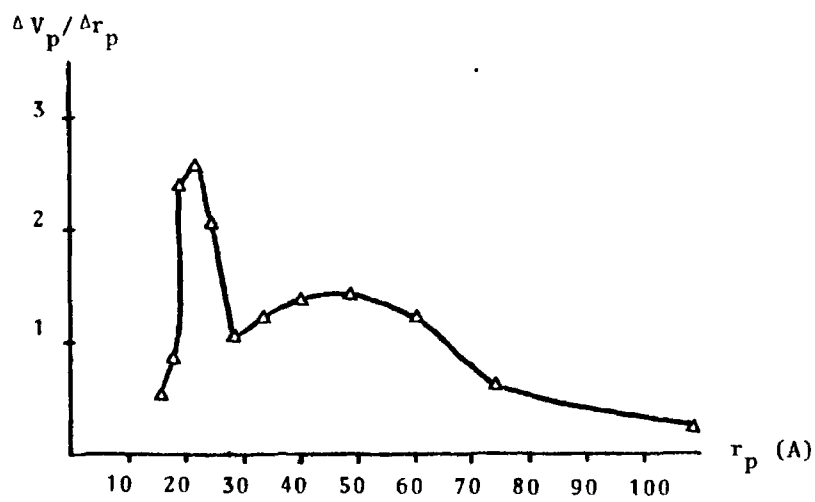


Figura IV.13.- Distribución de radios de poros correspondiente a la muestra reducida hasta $\alpha = 0,59$.

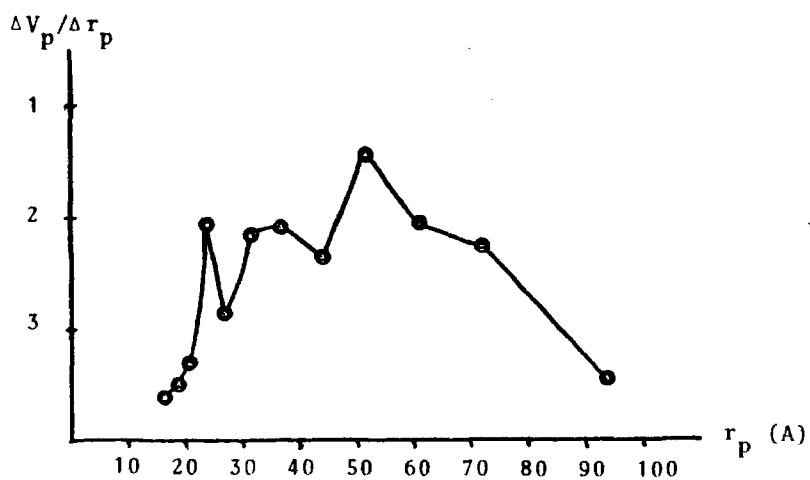


Figura IV.14.- Distribución de radios de poros correspondiente a la muestra reducida hasta $\alpha = 0,88$.

sugieren la existencia de mesoporos. Por otra parte, el rápido incremento en la adsorción a presiones relativas muy bajas podría ser indicativo de la presencia simultánea de microporos. Para confirmar tal extremo, se han representando en la figura IV.10 las correspondientes isothermas α_s tomando como patrón un Mn_3O_4 no poroso obtenido por síntesis. En la tabla IV.2. se dan los valores de las superficies específicas, calculadas por el método BET y los correspondientes volúmenes de microporos.

En lo relativo a la mesoporosidad, se ha efectuado su estudio por aplicación del método de CONWAY-PIERCE, ya descrito en el apartado III.3 del Capítulo III de la presente memoria. En las tablas VI.14 a VI.17 del Apéndice figuran los cálculos correspondientes y en las figuras IV.11 a IV.14 se hallan representadas las distribuciones de radios de poros.

Se observa en la muestra inicial una marcada porosidad correspondiente a poros de radios próximos a 22 Å, que a medida que progresa la reacción va disminuyendo, en tanto que se forman poros mayores, con radios comprendidos entre 30 y 80 Å, correspondiendo el máximo de porosidad a $r = 50$ Å. Tal evolución parece sugerir la formación de estos últimos a expensas de los primeros.

IV.3.c.- Caracterización por microscopía electrónica de los productos de reducción.

El material de partida, obtenido de un mineral procedente de Hallstein (Alemania) y originalmente etiquetado como manganita, como resultado de una clasificación estrictamente mineralógica, pre

senta el diagrama de difracción de rayos X cuyos espaciados se dan en la tabla II.11, pudiendo asignarse con facilidad a los mencionados en la bibliografía para la pirolusita, $\beta\text{-MnO}_2$. Este producto ha sido también caracterizado por difracción de electrones, y en las figuras IV.15 a IV.18, aparecen los correspondientes diagramas de difracción según los ejes de zona indicados, correspondientes todos ellos a la estructura tipo rutilo de la pirolusita. Podemos, por tanto, asignar esta estructura a dicho producto que, procedente de una manganita mineral, se ha formado, posiblemente, como consecuencia de un proceso natural de oxidación de ésta.

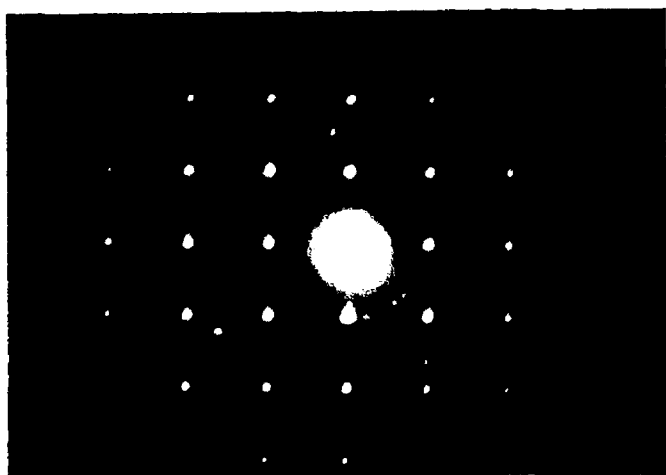


Figura IV.15.- Diagrama de difracción de electrones correspondiente a un cristal de la muestra M-1. Eje de zona $\{1\bar{1}0\}$ de $\beta\text{-MnO}_2$.

En las figuras IV.17 y IV.18 se puede observar una deformación con alargamiento de los máximos de intensidad de difracción, lo que sugiere la existencia de defectos en la dirección $[210]$

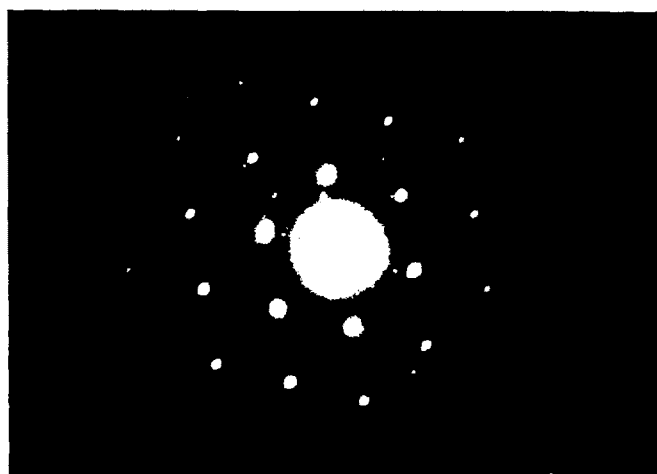


Figura IV.16.- Diagrama de difracción de electrones correspondiente a un cristal de la muestra M-1. Eje de zona $\{010\}$ de $\beta\text{-MnO}_2$.

Por otra parte, en la figura IV.19 puede apreciarse la imagen de los planos $\{100\}$ de dicha estructura, a los que corresponde un espaciado de 4,397 Å. La figura IV.20 muestra el hábito cristalino característico de los microcristales de este material.

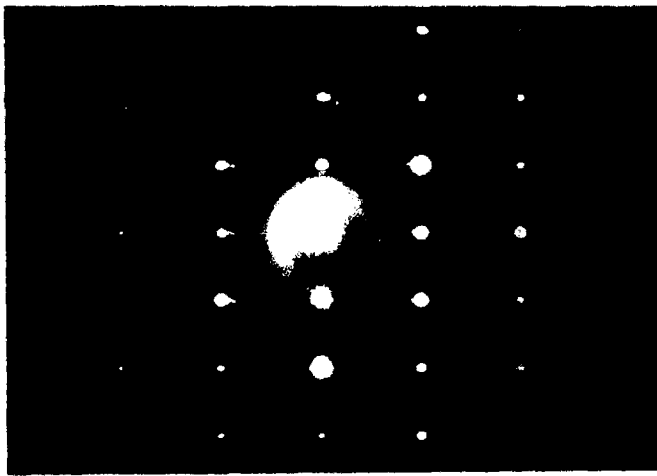


Figura IV.17.- Diagrama de difracción de electrones correspondiente a un cristal de la muestra M-1. Eje de zona $[1\bar{2}0]$ de $\beta\text{-MnO}_2$.



Figura IV.18.- Diagrama de difracción de electrones correspondiente a un cristal de la muestra M-1. Eje de zona $[1\bar{2}1]$ de $\beta\text{-MnO}_2$.



Figura IV.19.- Micrografía correspondiente a un cristal de la muestra M-1 x 600000.



Figura IV.20.- Micrografía correspondiente a un cristal de la muestra M-1 x 100000.

Cuando la reducci3n ha transcurrido ya aproximadamente en una cuarta parte, ($\alpha = 0,27$) el estudio por difracci3n de electrones de los cristales permite apreciar el comienzo de la formaci3n del producto con estructura tipo espinela. Efectivamente, en las figuras IV.21 y IV.22 se observan los m1ximos de difracci3n caracteristicos de $\beta\text{-MnO}_2$ seg1n los ejes de zona indicados, pudiendo -- apreciarse la incipiente aparici3n de los espaciados correspondientes a la espinela Mn_3O_4 en forma de arcos de circunferencia que sugieren su formaci3n como material policristalino sobre la pirolusita inicial.

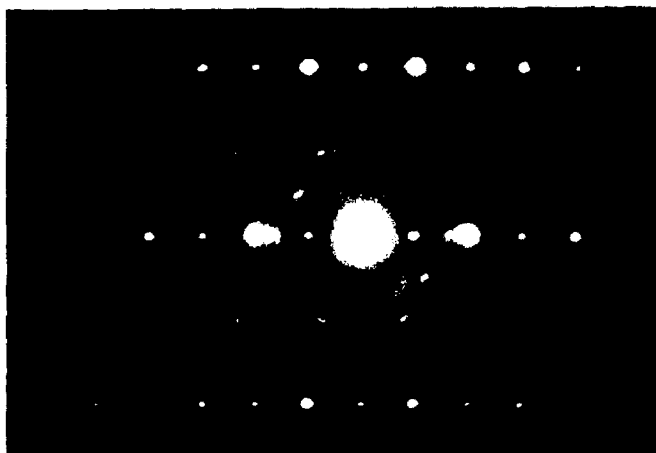


Figura IV.21.- Diagrama de difracci3n de electrones correspondiente a un cristal parcialmente reducido ($\alpha = 0,27$).
Eje de zona $(02\bar{1})$ de $\beta\text{-MnO}_2$.

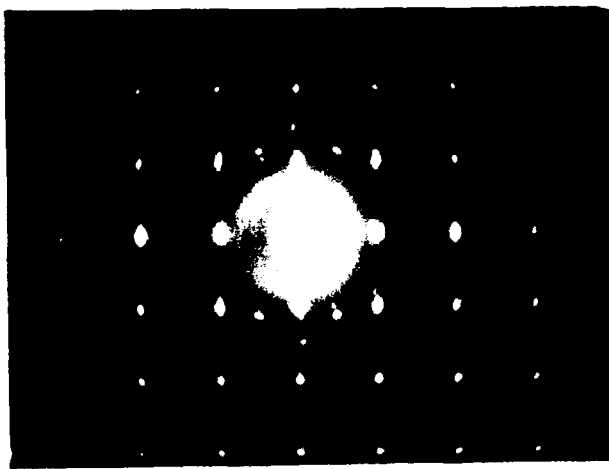


Figura IV.22.- Diagrama de difracción de electrones correspondiente a un cristal parcialmente reducido ($\alpha = 0,27$).
Eje de zona $\{1\bar{1}0\}$ de $\beta\text{-MnO}_2$

La eliminación de agua que acompaña al proceso de reducción provoca el desarrollo de una textura porosa, tal como se muestra en la figura IV.23.



Figura IV.23.- Micrografía correspondiente a un cristal parcialmente reducido ($\alpha = 0,27$) de la muestra M-1 x 180000.

La reducción hacia el 50 % ($\alpha = 0,57$) se refleja en los diagramas de difracción de electrones (ver figuras IV.24 y IV.25 y comparar con la IV.15) por la aparición de los máximos de intensidad correspondientes a los espaciados característicos de la estructura tipo espinela ($\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ó Mn_3O_4) en varias orientaciones y la deformación de dichos máximos en forma de arco, como corresponde a la formación de dicha espinela como material policristalino a partir del monocristal inicial de pirolusita, cuyas reflexiones son todavía fácilmente diferenciables. La comparación de esta figura con la IV.23 permite observar el progreso de la reacción.

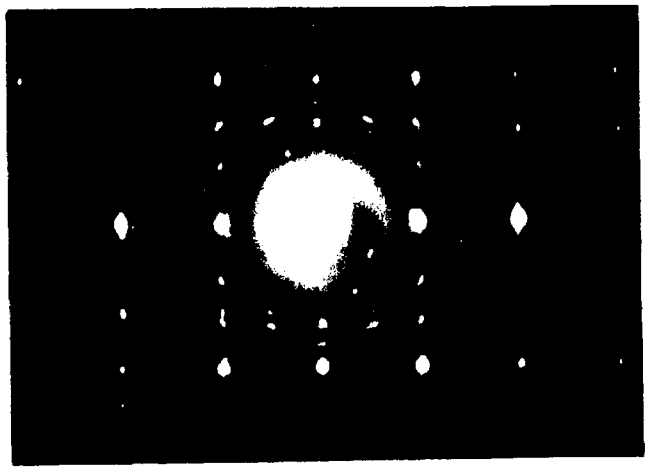


Figura IV.24.- Difracción de electrones sobre un cristal de la muestra M-1 parcialmente reducido ($\alpha = 0,59$).

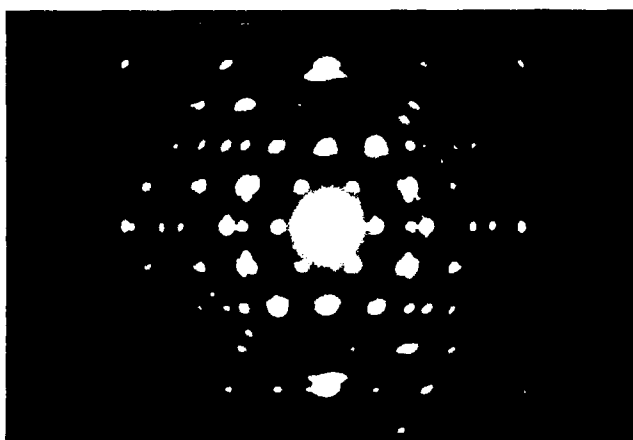


Figura IV.25.- Difracción de electrones sobre un cristal de la muestra M-1 parcialmente reducido ($\alpha = 0,59$). Eje de zona $[110]$ de β - MnO_2 .

Por lo que se refiere a la morfología de los cristales, en la figura IV.26 se observan bandas rectilíneas que poseen la apariencia característica de defectos bidimensionales (del tipo de los planos CS, fronteras de antifase, etc.) y que podrían resultar de la eliminación de oxígeno de la red en el proceso de reducción:



Figura IV.26.- Micrografía de un cristal parcialmente reducido perteneciente a la muestra M-1 ($\alpha = 0,59$) x 375000.

Ello llevaría consigo la formación de poros que permitan la evacuación de la fase gaseosa resultante. Efectivamente, en la figura IV.27, obtenida con menor resolución, se aprecia la existencia de un sistema poroso formado por cavidades de contorno irregular.



Figura IV.27.- Micrografía de un cristal parcialmente reducido perteneciente a la muestra M-1 ($\alpha = 0,59$) x 225000.

Por último, hacia el final del proceso de reducción, - ($\alpha = 0,88$), la microscopía electrónica confirma que la evolución estructural del sistema ya es muy acusada. Los diagramas de difracción mostrados en las figuras IV.28 y IV.29 presentan los arcos ca racterísticos, correspondientes a los espaciados de la estructura tipo espinela, que casi completan las circunferencias, siendo difí cil distinguir los máximos de intensidad provenientes de la difracción sobre el monocristal original.

Los cristales (ver figura IV.30) presentan ya una elevada densidad de fronteras y una textura porosa muy desarrollada

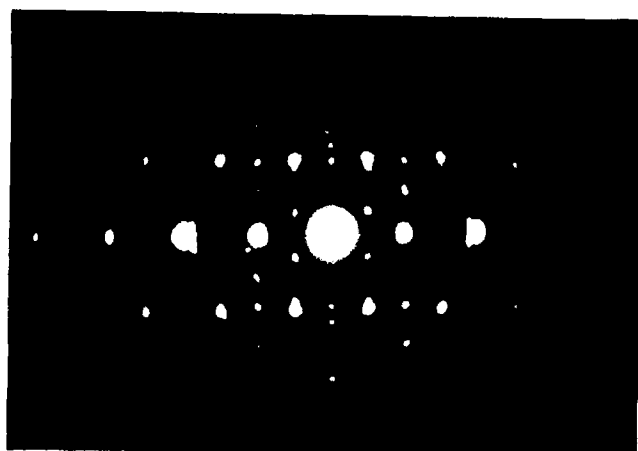


Figura IV.28.- Difracción de electrones sobre un cristal de la muestra M-1 parcialmente reducido ($\alpha = 0,88$). Los índices asignados corresponden a β -MnO₂.

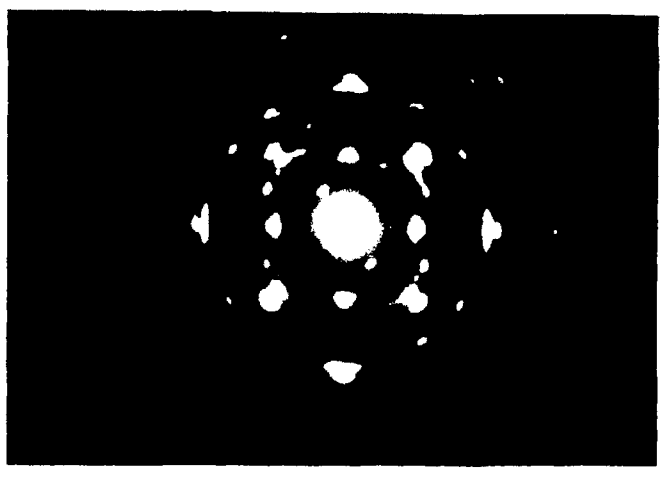


Figura IV.29.- Difracción de electrones sobre un cristal de la muestra M-1 parcialmente reducido ($\alpha = 0,88$). Los índices asignados corresponden a $\beta\text{-MnO}_2$.

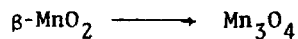


Figura IV.30.- Micrografía de un cristal parcialmente reducido perteneciente a la muestra M-1 ($\alpha = 0,88$) x 225000.

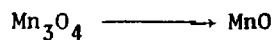
IV.3.d.- Reducción auxoterma de β -MnO₂ en atmósfera de hidrógeno

La reducción se efectuó en el aparato anteriormente descrito, utilizando una presión de H₂ de 400 torr y una velocidad de calentamiento de 13°C/min.

La curva de A.T.G. muestra dos procesos claramente diferenciados. El primero de ellos, que finaliza hacia 320°C, corresponde a la transformación:



El segundo de estos procesos, que transcurre entre 320 y 440°C, corresponde a la reacción:



Para el primero de estos procesos, el método de FREEMAN y CAROLL conduce a los siguientes resultados:

$$n = 0,72$$

$$E = 36,2 \text{ Kcal/mol}$$

En la figura IV.31 se encuentra representada la curva de pérdida de peso en función de la temperatura, y en la figura IV.32 el resultado del análisis por el método de FREEMAN y CAROLL.

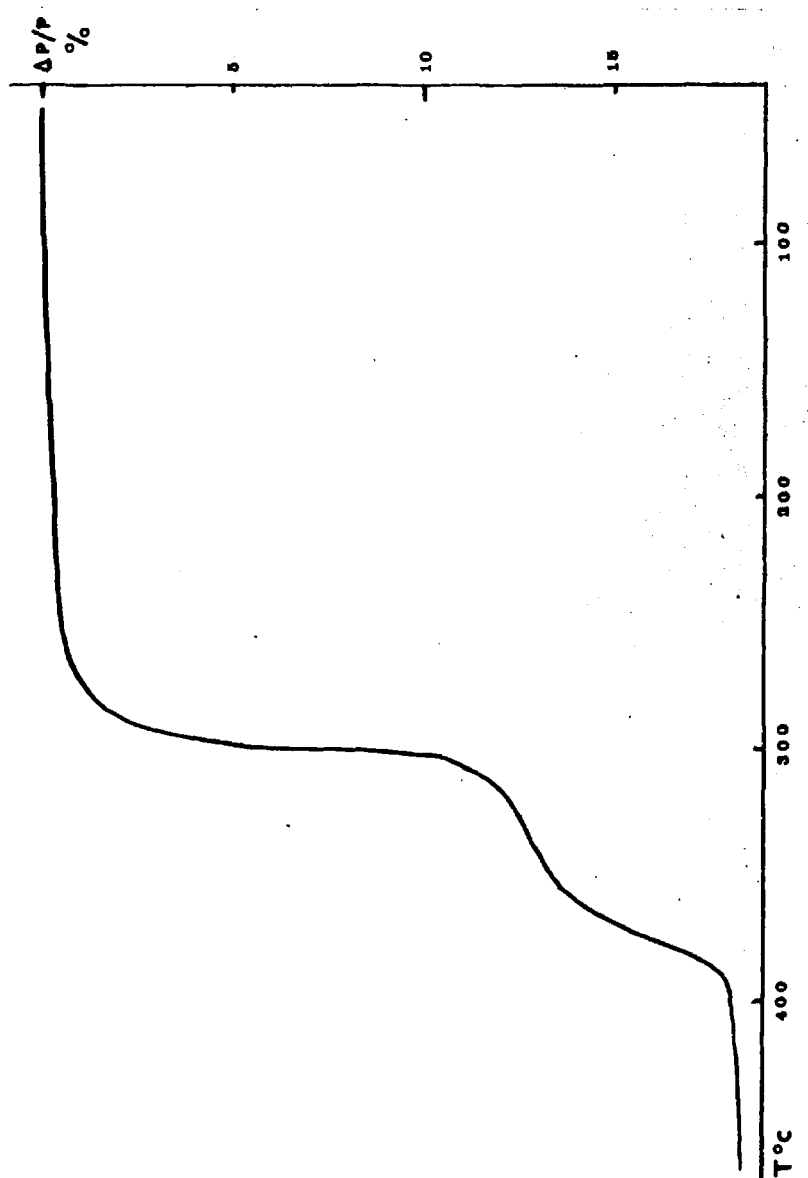


Figura IV.31.- Descomposición auxoterma de la muestra M-1.

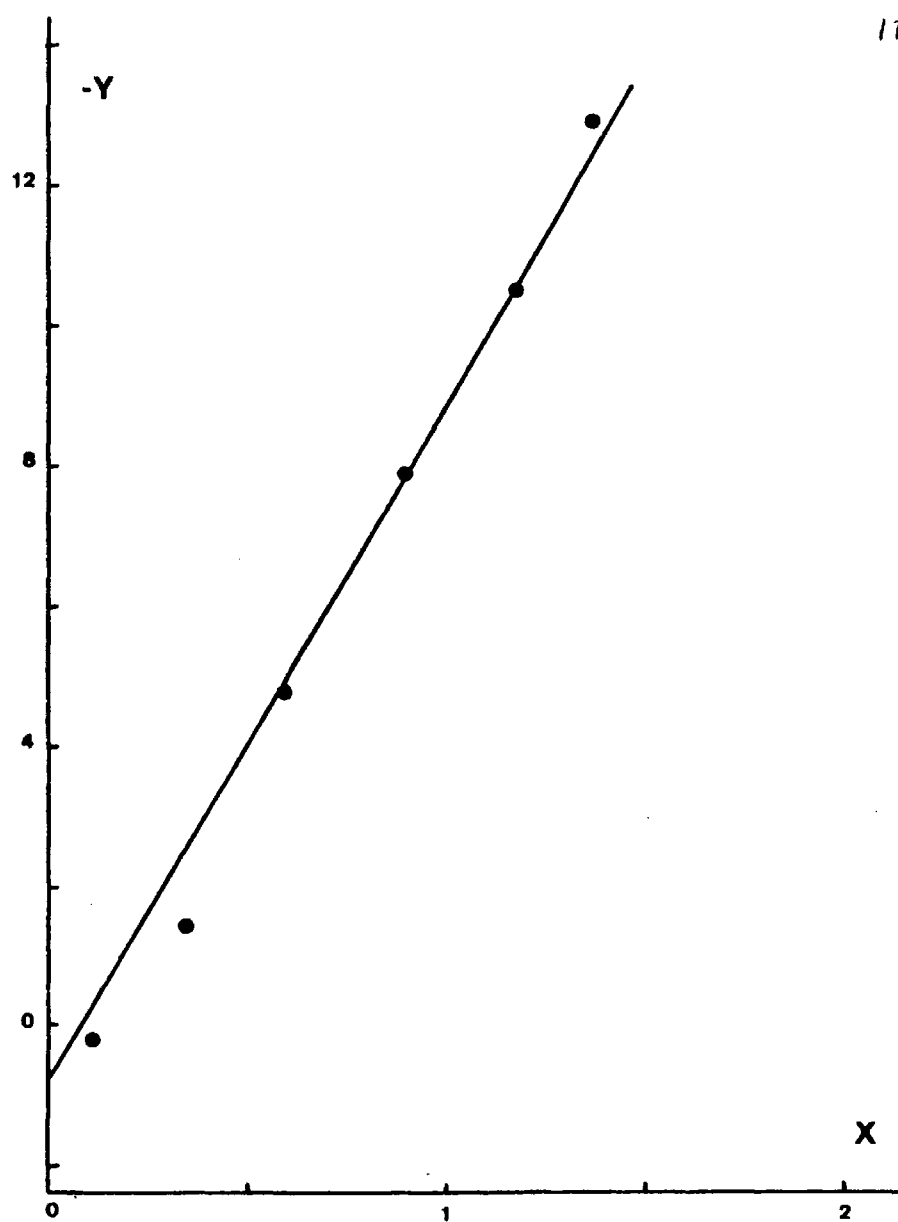


Figura IV.32.- Representación correspondiente al método de
FREEMAN y CAROLL para la reducción auxoterma de
 $\beta\text{-MnO}_2$

IV.4.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

IV.4.a.- Reducción en régimen isoterma

La ecuación cinética obtenida, $1 - (1-\alpha)^{1/3} = kt$ es la correspondiente al modelo cinético denominado *de la esfera que se contrae* (ver apartado IV.1.f de este capítulo), con una interfase ideal esférica cuyo radio varía de manera inversamente proporcional al tiempo de reacción.

Sin embargo, la evolución de la porosidad en el sistema, con poros de radios próximos a 22 Å, que van desapareciendo en tanto que a sus expensas se forman poros mayores, con radios comprendidos entre 30 y 80 Å, parece sugerir que el inicio de la reacción tiene lugar en dichos poros, con lo que sería de esperar un *incremento* en la extensión de la interfase reaccional a medida que progresa la reacción. La microscopía electrónica, por otra parte, confirma la textura porosa y la marcada evolución en dicha textura que se observa al progresar el proceso de reducción, lo que parece confirmar la intervención de los poros en la reacción.

Un posible mecanismo para el proceso que explica los resultados obtenidos sería el siguiente: la reacción se inicia con una nucleación instantánea sobre las paredes de los poros, que son fácilmente accesibles al gas H_2 utilizado como reductor, ya que el proceso no parece estar controlado por fenómenos de difusión. Tales núcleos empiezan a crecer en tres dimensiones, con lo que, supuesta una interfase semiesférica de radio r , el avance de la reacción será proporcional al cubo del radio:

$$\alpha = a r^3 \quad \{ \text{IV.22} \}$$

y, por tanto,

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3ar^2 \frac{dr}{dt} = 3aGr^2 \quad \{ \text{IV.23} \}$$

en donde hemos llamado $G = dr/dt$ a la velocidad, supuesta constante, de progresión de la interfase. Puesto que la ecuación { IV.22 } se deduce

$$r^2 = \left(\frac{\alpha}{a} \right)^{2/3}$$

podemos escribir { IV.22 } en la forma

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3Ga^{1/3} \alpha^{2/3} \quad \{ \text{IV.24} \}$$

e, integrando entre el instante inicial, $t = 0$ en el que $\alpha = 0$ y el instante t , tendremos

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{\alpha^{2/3}} = 3Ga^{1/3} \int_0^t dt$$

es decir,

$$\left| 3\alpha^{1/3} \right|_0^\alpha = 3Ga^{1/3}t$$

y, por tanto,

$$\alpha^{1/3} = Ga^{1/3}t$$

o, finalmente

$$\alpha = G^3 a t^3 = k t^3$$

Efectivamente, en la figura IV.33 se ha representado $\log \alpha$ frente a $\log t$, para valores de α comprendidos entre 0 y 0,2. Como puede verse, los puntos se ajustan razonablemente bien a rectas, en especial, para las reducciones efectuadas a 290 y a 300°C, siendo las correspondientes pendientes:

280°C	$m = 3,31$
290°C	$m = 3,01$
300°C	$m = 2,98$

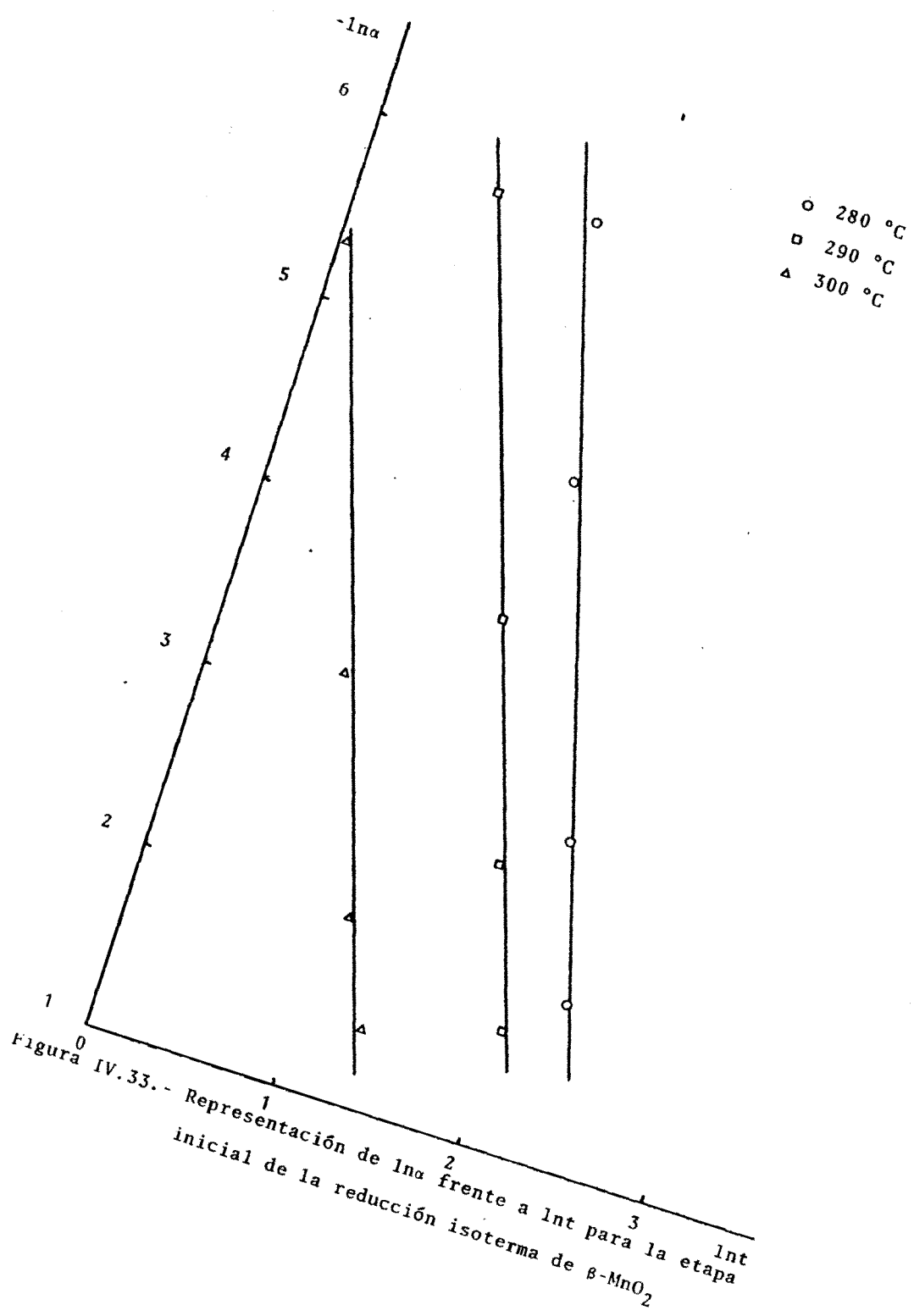
Estos resultados parecen confirmar el modelo propuesto para la nucleación. Sin embargo (ver figura IV.34), si las paredes de los poros se encuentran lo suficientemente próximas, a partir de un cierto momento, supuesto un número suficiente de núcleos, éstos empezarán a interaccionar, limitando entre ellos una porción de materia todavía sin reaccionar y produciéndose, a partir de este momento, una contracción de la interfase. Si llamamos r_0 al radio inicial de esta porción, supuesta idealmente esférica y $r_1 < r_0$ al radio de la misma, al cabo de un tiempo t , el avance de la reacción en este intervalo sería

$$\alpha = \frac{r_0^3 - r_1^3}{r_0^3} \quad \{\text{IV.25}\}$$

es decir,

$$r_1 = r_0 (1 - \alpha)^{1/3} \quad \{\text{IV.26}\}$$

y, por tanto, derivando {IV.25} , tendremos



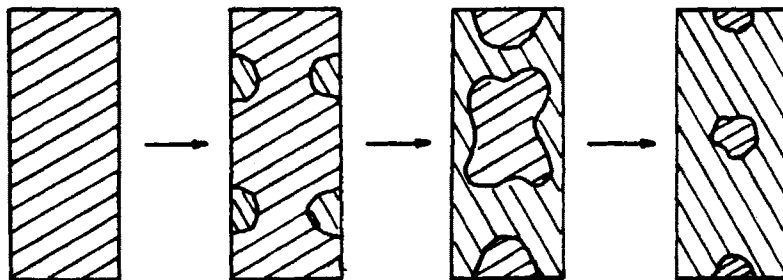


Figura IV.34.- Esquema propuesto para el proceso de reducci3n con H_2 de $\beta\text{-MnO}_2$.

179 64

$$\frac{d\alpha}{dt} = - \frac{3}{r_0^3} r_1^2 \frac{dr_1}{dt} = - \frac{3}{r_0^3} G r_1^2 \quad \text{(IV.27)}$$

donde nuevamente hemos llamado $G \equiv dr_1/dt$ a la velocidad constante de progresión de la interfase. Introduciendo ahora el valor de r_1 dado por {IV.26}, resulta

$$\frac{d\alpha}{dt} = - \frac{3G}{r_0} (1 - \alpha)^{2/3}$$

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{2/3}} = - \frac{3G}{r_0} dt$$

Integraremos ahora esta expresión entre el instante inicial t_0 , en que se produjo la interacción entre los núcleos, instante en que el avance de la reacción era α_0 , y el instante t al que corresponde un valor del grado de reacción α :

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{2/3}} = - \frac{3G}{r_0} \int_{t_0}^t dt$$

es decir,

$$\left| - 3 (1-\alpha)^{1/3} \right|_{\alpha_0}^{\alpha} = - \frac{3G}{r_0} (t-t_0)$$

o sea,

$$3 \left| (1-\alpha_0)^{1/3} - (1-\alpha)^{1/3} \right| = \frac{3G}{r_0} (t_0-t)$$

de donde

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = \left| \frac{G}{r_0} t_0 - (1-\alpha_0)^{1/3} \right| - \frac{G}{r_0} t$$

y, finalmente

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = \left| 1 - \frac{G}{r_0} t_0 + (1-\alpha_0)^{1/3} \right| + \frac{G}{r_0} t$$

que, por ser constantes G , r_0 , t_0 y α_0 , podemos escribir

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = a + bt$$

que es, precisamente, la ecuación cinética obtenida experimentalmente.

IV.4.b.- Reducción en régimen auxoterma

El análisis de las cinéticas de reacción por el método de FREEMAN y CAROLL ha sido fuertemente criticado por numerosos autores, en especial debido al hecho de que postula un modelo reaccional en que la velocidad de reacción es proporcional a la cantidad de materia que queda por transformar, en la forma:

$$-\frac{dx}{dt} = k X^n$$

Es evidente, por tanto, que el método será aplicable sólo en aquellos procesos cuya evolución cumple con la condición postulada. En nuestro caso, si el progreso de la reacción transcurre de acuerdo con la ecuación cinética anteriormente discutida:

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = a + bt$$

podemos escribir

$$(1-\alpha)^{1/3} = 1 - a - bt$$

de donde, derivando,

$$-\frac{1}{3} (1-\alpha)^{-2/3} \frac{d\alpha}{dt} = -b$$

es decir,

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3b (1-\alpha)^{2/3} \quad \{\text{IV.28}\}$$

Si llamamos X_0 a la cantidad de materia inicial y X a la cantidad que todavía no ha reaccionado en un instante dado, evidentemente se cumplirá

$$X = X_0 (1-\alpha)$$

y, puesto que

$$\frac{dX}{dt} = -X_0 \frac{d\alpha}{dt}$$

sustituyendo en {IV.28} tendremos

$$-\frac{1}{X_0} \frac{dX}{dt} = 3b \frac{1}{X_0^{2/3}} X^{2/3}$$

es decir, tomando

$$K = 3b X_0^{1/3}$$

nos queda, finalmente

$$-\frac{dX}{dt} = K X^{2/3}$$

que es, precisamente el supuesto de partida en el método de FREEMAN y CAROLL, lo que parece confirmar la aplicabilidad del método en

nuestro caso. Como puede verse, el valor $n = 0,72$ obtenido por aplicación de este método es muy concordante con el teórico -- $2/3 = 0,67$, y la energía de activación calculada, $E^* = 36,2$ Kcal/mol es, asimismo, próxima a la de $33,5$ Kcal/mol obtenida en el método isoterma.

V. RECAPITULACION Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo hemos estudiado ciertos aspectos de las relaciones texturales y estructurales existentes entre algunos óxidos y oxihidróxidos de manganeso, en especial, la fase espinela $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, la manganita, $\gamma\text{-MnOOH}$ y la pirolusita $\beta\text{-MnO}_2$. Para ellos hemos utilizado productos de origen mineral, procedentes de yacimientos situados en España, India y Alemania, y muestras de síntesis.

Para la preparación de estas últimas hemos revisado los métodos más frecuentemente citados en la bibliografía, y los productos en estudio se han caracterizado por análisis químico, análisis térmico diferencial y termogravimétrico, difracción de rayos X, espectroscopía en el IR e IR lejano y de resonancia magnética nuclear y microscopía electrónica. Como resultados de mayor interés de esta parte del trabajo, se pueden citar los siguientes:

Los métodos más adecuados para la preparación de las muestras han resultado ser los propuestos por MOORE et al⁽¹¹⁾ y BRICKER⁽²²⁾, para $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, y por FEITKNECHT et al⁽³⁴⁾ para $\gamma\text{-MnOOH}$. Por el contrario, el método sugerido por GIOVANOLI⁽³³⁾ condujo en todos los casos a mezclas de óxidos.

La deshidratación de la manganita, tanto en aire como en vacío, origina la formación de la fase espinela $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Cuando esta deshidratación se verifica en el microscopio electrónico, la reacción parece tener lugar de manera topotáctica, de modo que se observan las siguientes

relaciones estructurales:

$$\vec{g}_{110}(\text{manganita}) || \vec{g}_{001}(\text{espinela})$$

$$\vec{g}_{001}(\text{manganita}) || \vec{g}_{100}(\text{espinela})$$

En la citada formación del producto con estructura del tipo espinela en el microscopio electrónico, debe tener lugar una reducción parcial del Mn^{III} a Mn^{II} , lo que origina un acortamiento en el eje c de la celdilla unidad, obteniéndose relaciones axiales c/a que toman valores comprendidos entre 1,54 y 1,58 (para la estructura espinela de Mn_3O_4 , c/a = 1,64).

Para la caracterización de los productos por difracción de electrones, se han desarrollado los programas de cálculo que se presentan en el Apéndice de la presente memoria, preparados para ser utilizados con calculadoras programables de bolsillo, y que simplifican notablemente el tratamiento de los diagramas de difracción de electrones.

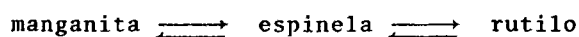
Los resultados obtenidos por espectroscopía en el IR y de RMN indican que las últimas cantidades de agua que se eliminan en el proceso de deshidratación proceden de grupos -OH prácticamente aislados y sin apenas interacción entre ellos, lo que parece indicar que la formulación $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}$ es correcta sólo desde un punto de vista estequiométrico. Estos resultados, junto con el hecho de que en los mencionados procesos de deshidratación no ha sido posible observar la formación de la especie anhidra

$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, parecen apoyar la formulación de dicha fase como HMn_5O_8 , por analogía con el correspondiente óxido de hierro.

Se han estudiado asimismo la evolución de las propiedades texturales de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durante su deshidratación en vacío. De los resultados obtenidos merecen especial mención los siguientes:

Durante el proceso de deshidratación la superficie externa del producto permanece prácticamente constante, correspondiendo las variaciones que se observan en la superficie específica a la evolución del sistema poroso del material en estudio. En tales variaciones se puede observar la existencia de puntos notables (máximos y mínimos) correspondientes a las composiciones para las que el análisis térmico muestra un apreciable dominio de estabilidad. Incluso es posible señalar la formación de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ anhidro, cuya detección no es posible por análisis térmico ni por difracción de rayos X, lo que confirma que la determinación de las propiedades de superficie puede ser un valioso auxiliar en el estudio de reacciones en estado sólido difíciles de seguir mediante otras técnicas.

Finalmente, y con el objeto de obtener información adicional acerca de la triple relación estructural



hemos estudiado la reducción de $\beta\text{-MnO}_2$ en atmósfera de hidrógeno, complementando el análisis cinético con el estudio de la evolución

de la porosidad por adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica. Las conclusiones más relevantes que han resultado de dicho estudio son las siguientes:

En las condiciones en que se ha efectuado la reducción, la porosidad de la muestra parece ejercer una influencia determinante en la cinética de la reacción. Efectivamente, la muestra inicial parece presentar una importante porosidad, con un máximo hacia 22 Å en la distribución de radios de poros, que se va desplazando hacia valores mayores a medida que progresa la reacción. Basados en esta evolución y en las ecuaciones cinéticas que hemos determinado para el proceso, proponemos un mecanismo que implica una nucleación rápida en las paredes de los poros, seguida de crecimiento de los núcleos hasta que el fenómeno de ingestión se generaliza, a partir de cuyo momento la extensión de la interfase reaccional va disminuyendo, de acuerdo con el modelo cinético de la *esfera que se contrae*.

Los resultados obtenidos por los métodos iso y auxotermo para la ecuación cinética y la energía de activación correspondiente al proceso de propagación de la interfase, muestran una buena concordancia.

187

VI. A P E N D I C E

TABLA VI.1.- Calibrado del transductor de altas presiones.

<u>Presión mm Hg</u>	<u>Salida mV</u>
706,38	5,35
676,38	3,72
647,86	2,21
607,10	- 0,09
583,18	- 1,41
548,62	- 3,32
514,22	- 5,22
440,34	- 9,30
403,98	- 11,33
366,10	- 13,12
320,66	- 15,53
267,94	- 18,40
251,62	- 19,26
198,57	- 22,24
146,98	- 25,02
103,23	- 27,41
67,81	- 29,33
54,35	- 30,06
33,28	- 31,20

Coefficiente de correlación: $r = 0,99998$

Ecuación ajustada: $P = 18,449 V + 608,863$

TABLA VI.2.- Calibrado del transductor de bajas presiones.

<u>Presión mm Hg</u>	<u>Salida mV</u>
41,66	38,03
39,74	36,24
37,31	33,98
33,06	30,06
30,47	27,69
27,82	25,25
24,18	21,87
21,01	19,00
18,75	16,88
15,27	13,70
12,50	11,12
10,78	9,63
8,49	7,42
7,17	6,21
5,69	4,84
1,63	1,11

Coefficiente de correlación: $r = 0,99999$

Ecuación ajustada: $P = 1,085 V + 0,418 \text{ mm}$

Salida hasta 1,0 mV, equivalente a 1,50 mm

Por debajo de esta presión es preciso utilizar la curva de calibrado construida utilizando los puntos reflejados en la tabla III.3.

TABLA VI.3.- Calibrado del transductor de bajas presiones

<u>Presión mm Hg</u>	<u>Salida mV</u>
1,44	0,89
1,16	0,52
0,74	0,28
0,59	0,21
0,48	0,11
0,42	0,06
0,31	- 0,04
0,20	- 0,12
0,11	- 0,21
0	- 0,31

TABLA VI.4.- Datos de adsorción de N₂ sobre la muestra de composición

Mn₂O₃.0,97 H₂O

(Mn₂O₃.0,97 H₂O) (CrOOH)

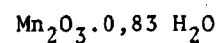
P/P_0	X_{ads}	$(P/P_0)/(1-P/P_0)X$	a_s	a_s	$\log^2(P/P_0)$	$\log X$
0,020	0,00212		0,216	0,221	2,886	- 2,674
0,036	0,00318		0,323	0,329	1,084	- 2,496
0,075	0,00486	16,68335	0,494	0,514	1,265	- 2,313
0,111	0,00570	21,90515	0,580	0,581	0,911	- 2,244
0,160	0,00654	29,12480	0,665	0,663	0,663	- 2,184
0,199	0,00720	34,50548	0,732	0,729	0,492	- 2,143
0,240	0,00771	40,95843	0,784	0,805	0,384	- 2,113
0,285	0,00838	47,56580	0,852	0,858	0,297	- 2,077
0,330	0,00889	55,40352	0,904	0,913	0,232	- 2,051
0,396	0,00978		0,995	0,996	0,162	- 2 010
0,425	0,01017		1,034	1,035	0,138	- 1,993
0,473	0,01079		1,097	1,105	0,106	- 1,967
0,536	0,01165		1,185	1,203	0,073	- 1,934
0,599	0,01261		1,282	1,310	0,050	- 1,899
0,651	0,01341		1,364	1,401	0,035	- 1,873
0,696	0,01425		1,449	1,493	0,025	- 1,846
0,756	0,01609		1,636	1,642	0,015	- 1,793
0,814	0,01811		1,842	1,826	0,008	- 1,742

TABLA VI.5.- Datos de adsorción de N_2 sobre la muestra de composición

$Mn_2O_3 \cdot 0,89 H_2O$

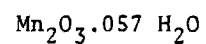
P/P_0	X_{ads}	$(Mn_2O_3 \cdot 0,89 H_2O)$		$(CrOOH)$		$\log^2(P/P_0)$	$\log X$
		$(P/P_0)/(1-P/P_0)X$	α_s	α_s			
0,020	0,00329		0,216	0,387	2,886	-	2,483
0,047	0,00536		0,371	0,532	1,763	-	2,271
0,087	0,00683	13,95172	0,523	0,622	1,124	-	2,166
0,130	0,00790	18,91459	0,613	0,675	0,785	-	2,102
0,173	0,00907	23,06393	0,678	0,725	0,581	-	2,042
0,215	0,00998	27,44342	0,752	0,776	0,446	-	2,001
0,260	0,01074	32,71428	0,814	0,827	0,342	-	1,969
0,309	0,01151	38,85126	0,880	0,887	0,260	-	1,939
0,364	0,01235		0,951	0,955	0,193	-	1,908
0,427	0,01347		1,037	1,038	0,137	-	1,871
0,482	0,01438		1,110	1,119	0,100	-	1,842
0,537	0,01548		1,187	1,204	0,073	-	1,810
0,611	0,01725		1,301	1,331	0,050	-	1,770
0,654	0,01856		1,370	1,407	0,034	-	1,731

TABLA VI.6.- Datos de adsorción de N₂ sobre la muestra de composición



<u>P/P₀</u>	<u>X_{ads}</u>	(Mn ₂ O ₃ .0,97 H ₂ O)		(CrOOH)		<u>log X</u>
		<u>(P/P₀)/(1-P/P₀)X</u>	<u>α_s</u>	<u>α_s</u>	<u>log²(P/P₀)</u>	
0,024	0,00655		0,243	0,408	2,624	- 2,184
0,051	0,00833	6,45147	0,389	0,550	1,670	- 2,079
0,086	0,00944	9,96736	0,520	0,620	1,135	- 2,025
0,121	0,01027	13,40374	0,597	0,666	0,841	- 1,988
0,159	0,01110	17,03249	0,663	0,708	0,638	- 1,955
0,203	0,01191	21,37725	0,707	0,761	0,480	- 1,924
0,242	0,01267	25,19886	0,778	0,807	0,380	- 1,897
0,282	0,01349	29,11800	0,842	0,854	0,302	- 1,870
0,364	0,01485		0,951	0,955	0,193	- 1,828
0,412	0,01554		1,017	1,017	0,148	- 1,809
0,456	0,01620		1,075	1,079	0,116	- 1,790
0,499	0,01693		1,133	1,144	0,091	- 1,771
0,541	0,01755		1,193	1,211	0,071	- 1,756
0,587	0,01832		1,264	1,289	0,054	- 1,737
0,640	0,01943		1,341	1,382	0,038	- 1,712
0,694	0,02082		1,445	1,489	0,025	- 1,682
0,744	0,02235		1,599	1,612	0,016	- 1,651
0,779	0,02393		1,733	1,700	0,012	- 1,621
0,821	0,02568		1,876	1,862	0,007	- 1,590

TABLA VI.7.- Datos de adsorción de N₂ sobre la muestra de composición



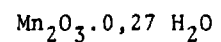
P/P _o	X _{ads}	(Mn ₂ O ₃ .0,97 H ₂ O)		-(CrOOH)		-log ² (P/P _o)	log X
		(P/P _o)/(1-P/P _o)X	α _s	α _s			
0,021	0,00681		0,223	0,392	2,185	- 2,167	
0,060	0,01017	6,27628	0,428	0,570	1,493	- 1,993	
0,126	0,01217	11,84591	0,606	0,671	0,809	- 1,915	
0,184	0,01362	14,55581	0,711	0,738	0,540	- 1,866	
0,244	0,01490	21,66116	0,763	0,809	0,375	- 1,827	
0,296	0,01617	26,00214	0,805	0,871	0,280	- 1,791	
0,330	0,01708	28,83708	0,865	0,913	0,232	- 1,768	
0,382	0,01817		0,941	0,978	0,175	- 1,741	
0,434	0,01944		1,032	1,048	0,131	- 1,711	
0,493	0,02071		1,125	1,135	0,094	- 1,684	
0,584	0,02180		1,203	1,222	0,068	- 1,662	
0,623	0,02343		1,320	1,352	0,042	- 1,630	
0,694	0,02507		1,445	1,489	0,025	- 1,601	
0,763	0,02725		1,552	1,660	0,014	- 1,565	
0,828	0,03034		1,710	1,899	0,007	- 1,518	

TABLA VI.8.- Datos de adsorción de N₂ sobre la muestra de composición

Mn₂O₃.0,45 H₂O

P/P_0	X_{ads}	$(P/P_0)/(1-P/P_0)X$	(Mn ₂ O ₃ .0,97 H ₂ O)	(CrOOH)	$\log^2(P/P_0)$	$\log X$
			α_s	α_s		
0,025	0,00607		0,249	0,414	2,567	- 2,215
0,061	0,00865	7,51014	0,433	0,572	1,475	- 2,063
0,097	0,00993	10,82212	0,547	0,639	1,027	- 2,003
0,147	0,01114	15,46979	0,642	0,693	0,693	- 1,953
0,175	0,01178	18,00689	0,691	0,727	0,573	- 1,929
0,214	0,01260	21,60001	0,751	0,775	0,448	- 1,900
0,252	0,01344	25,06684	0,822	0,796	0,358	- 1,872
0,287	0,01422	28,30110	0,884	0,860	0,284	- 1,847
0,334	0,01528		0,963	0,942	0,227	- 1,816
0,437	0,01638		1,050	1,030	0,129	- 1,757
0,513	0,01749		1,134	1,118	0,084	- 1,727
0,578	0,01877		1,229	1,209	0,057	- 1,690
0,629	0,02043		1,362	1,342	0,041	- 1,649
0,677	0,02246		1,513	1,454	0,029	- 1,614
0,713	0,02430		1,618	1,534	0,022	- 1,583
0,768	0,02614		1,694	1,672	0,013	- 1,553

TABLA VI.9.- Datos de adsorción de N_2 sobre la muestra de composición



P/P_o	x_{ads}	$(P/P_o)/(1-P/P_o)$	$(Mn_2O_3 \cdot 0,97 H_2O)$ α_s	$(CrOOH)$ α_s	$\log^2(P/P_o)$	$\log X$
0,025	0,00537		0,349	0,414	2,567	- 2,268
0,046	0,00644		0,467	0,527	1,788	- 2,170
0,086	0,00792	11,88029	0,549	0,620	1,135	- 2,101
0,133	0,00875	17,52210	0,643	0,678	0,768	- 2,058
0,184	0,00944	23,88667	0,706	0,738	0,540	- 2,025
0,228	0,01021	28,92623	0,769	0,791	0,412	- 1,991
0,278	0,01099	35,04833	0,841	0,849	0,335	- 1,959
0,335	0,01188	42,40399	0,911	0,919	0,226	- 1,925
0,388	0,01272		0,984	0,986	0,169	- 1,896
0,444	0,01355		1,059	1,062	0,124	- 1,868
0,571	0,01496		1,158	1,173	0,082	- 1,875
0,575	0,01610		1,245	1,269	0,058	- 1,793
0,638	0,01757		1,343	1,378	0,038	- 1,755
0,690	0,01903		1,438	1,481	0,026	- 1,721
0,747	0,02002		1,508	1,619	0,016	- 1,699
0,814	0,02421		1,842	1,826	0,008	- 1,616

TABLA VI.10.- Datos de adsorción de N₂ sobre la muestra de composición

Mn₂O₃.0,10 H₂O

(Mn₂O₃.0,97 H₂O)

(CrOOH)

P/P_o	X_{ads}	$(P/P_o)/(1-P/P_o)X$	α_s	α_s	$\log^2(P/P_o)$	$\log X$
0,023	0,01016		0,371	0,403	2,684	- 1,993
0,034	0,01067		0,420	0,462	2,157	- 1,972
0,042	0,01101		0,459	0,505	1,845	- 1,959
0,055	0,01147	5,07420	0,493	0,559	1,587	- 1,940
0,065	0,01175	5,91649	0,519	0,580	1,409	- 1,930
0,093	0,01261	8,32453	0,542	0,632	1,045	- 1,899
0,137	0,01376	11,53696	0,633	0,682	0,745	- 1,861
0,198	0,01519	16,25003	0,701	0,755	0,495	- 1,818
0,242	0,01620	19,70748	0,749	0,807	0,380	- 1,790
0,278	0,01720	22,38614	0,815	0,849	0,309	- 1,764
0,354	0,01949		0,969	0,943	0,203	- 1,710
0,402	0,02093		1,001	1,004	0,157	- 1,679
0,447	0,02222		1,127	1,066	0,122	- 1,653
0,492	0,02365		1,201	1,134	0,095	- 1,626
0,542	0,02526		1,312	1,212	0,071	- 1,598
0,586	0,02680		1,425	1,282	0,054	- 1,572
0,657	0,02953		1,570	1,413	0,033	- 1,530
0,694	0,03139		1,606	1,489	0,025	- 1,503
0,752	0,03368		1,665	1,607	0,017	- 1,473

TABLA VI.11.- Datos de adsorción de N_2 sobre la muestra de composición



		(Mn ₂ O ₃ .0,97 H ₂ O)	(CrOOH)			
P/P_o	x_{ads}	$(P/P_o)/(1-P/P_o)X$	α_s	α_s	$\log^2(P/P_o)$	$\log X$
0,030	0,00578		0,283	0,441	2,319	- 2,238
0,049	0,00710		0,330	0,543	1,716	- 2,149
0,094	0,00740	11,87103	0,539	0,634	1,054	- 2,058
0,138	0,00968	16,53851	0,627	0,683	0,740	- 2,014
0,193	0,01069	22,37206	0,722	0,749	0,510	- 1,971
0,241	0,01135	27,97560	0,786	0,806	0,382	- 1,945
0,295	0,01201	34,84094	0,864	0,870	0,281	- 1,920
0,354	0,01299		0,937	0,943	0,203	- 1,886
0,413	0,01365		1,018	1,019	0,147	- 1,865
0,473	0,01464		1,097	1,105	0,106	- 1,834
0,558	0,01612		1,219	1,239	0,064	- 1,793
0,618	0,01743		1,312	1,343	0,044	- 1,759
0,683	0,01875		1,424	1,466	0,027	- 1,727
0,751	0,02089		1,620	1,630	0,015	- 1,680
0,803	0,02270		1,803	1,768	0,009	- 1,644

TABLA VI. 12: Adsorción de nitrógeno en alúmina Degussa "C" ($S_{\text{BET}} = 111 \text{ m}^2/\text{gr}$)

P/P_0	$V(\text{cm}^3/\text{gr})$	α_s	P/P_0	$V(\text{cm}^3/\text{gr})$	α_s
0,05	16,16	0,42	0,30	34,31	0,89
0,01	18,65	0,48	0,32	35,31	0,91
0,02	20,89	0,54	0,34	36,05	0,93
0,03	22,13	0,57	0,36	37,05	0,96
0,04	22,87	0,59	0,38	37,59	0,98
0,05	23,62	0,61	0,40	38,79	1,00
0,06	24,37	0,63	0,42	39,53	1,02
0,07	25,11	0,65	0,44	40,28	1,04
0,08	25,61	0,66	0,46	41,03	1,06
0,09	26,11	0,68	0,48	41,77	1,08
0,10	26,60	0,69	0,50	42,52	1,10
0,12	27,35	0,71	0,55	45,25	1,17
0,14	28,34	0,73	0,60	47,99	1,24
0,16	29,09	0,75	0,65	51,47	1,33
0,18	29,84	0,77	0,70	55,20	1,42
0,20	30,58	0,79	0,75	59,42	1,53
0,22	31,33	0,81	0,80	66,39	1,71
0,24	32,07	0,83	0,85	75,34	1,94
0,26	32,82	0,85	0,90	90,75	2,34
0,28	33,57	0,87	0,95	144,21	3,72

TABLA VI. 13: Adsorción de nitrógeno en sílice Fransil "EL" ($S_{\text{BET}} = 38,7 \text{ m}^2/\text{gr}$)

P/P_0	$V(\text{cm}^3/\text{gr})$	α_s	P/P_0	$V(\text{cm}^3/\text{gr})$	α_s
0,05	4,68	0,35	0,30	12,04	0,90
0,01	5,37	0,40	0,32	12,30	0,92
0,02	6,67	0,50	0,34	12,56	0,94
0,03	7,37	0,55	0,36	12,82	0,96
0,04	7,80	0,68	0,38	13,08	0,98
0,05	8,06	0,60	0,40	13,43	1,00
0,06	8,15	0,61	0,42	13,52	1,01
0,07	8,41	0,63	0,44	13,95	1,04
0,08	8,67	0,65	0,46	14,21	1,06
0,09	8,84	0,66	0,50	14,73	1,10
0,10	9,10	0,68	0,55	15,42	1,14
0,12	9,36	0,70	0,60	16,38	1,22
0,14	9,79	0,73	0,65	17,24	1,29
0,16	10,05	0,75	0,70	18,46	1,38
0,18	10,31	0,77	0,75	19,67	1,47
0,20	10,64	0,80	0,80	21,66	1,62
0,22	11,00	0,82	0,85	24,26	1,81
0,24	11,26	0,84	0,90	32,06	2,40
0,26	11,52	0,86	0,95	49,39	3,70
0,28	11,78	0,88			

TABLA VI.14: Cálculo de distribución de tamaños de poros de la muestra M-2 (Método de CONWAY PIERCE)

P/P_0	X_{ads}	r_K	\bar{r}_K	t	Δt	r_P	\bar{r}_P	V	ΔV	$0,064 \Delta t$	ΔV_t	ΔV_K	R	ΔV_P	$\frac{31,2}{\bar{r}_P}$	A_P	ΣA_P
0,908	77,2	99,0		12,3		111,3		61,8									
			86,9		0,7		98,9		5,9	0,045	0,0	5,9	1,295	7,64	0,32	2,44	2,44
0,880	69,8	74,8	64,0	11,6	0,9	86,4	75,2	55,8	5,2	0,058	0,14	5,1	1,381	6,99	0,41	2,86	5,31
0,136	63,3	53,3	47,5	10,7	0,6	64,0	57,9	50,6	3,8	0,038	0,20	3,6	1,486	5,35	0,54	2,89	8,20
0,795	58,6	41,7	36,2	10,1	0,9	51,8	45,9	46,9	3,9	0,058	0,48	3,4	1,608	5,51	0,68	3,74	11,94
0,733	53,7	30,8	28,2	9,8	0,5	40,0	37,2	43,0	2,6	0,032	0,38	2,2	1,740	3,86	0,84	3,24	15,18
0,618	50,5	25,6	23,3	8,7	0,5	34,3	31,8	40,4	2,6	0,032	0,49	2,1	1,863	3,94	0,98	3,86	19,04
0,634	47,3	21,0	19,5	8,2	0,4	29,2	27,5	37,8	2,8	0,026	0,50	2,3	1,989	4,58	1,13	5,18	24,22
0,588	43,8	18,0	16,8	7,8	0,4	25,8	24,4	35,0	4,1	0,026	0,63	3,5	2,109	7,32	1,28	9,37	33,59
0,540	38,7	15,5	14,7	7,4	0,3	22,9	21,9	31,0	4,4	0,019	0,64	3,8	2,219	8,35	1,42	11,85	45,44
0,501	33,2	13,8	13,0	7,1	0,4	20,9	19,9	26,6	3,4	0,026	1,18	2,2	2,343	5,2	1,57	8,16	53,60
0,458	29,0	12,2	11,2	6,7	0,4	18,9	17,7	23,2	2,2	0,026	1,39	0,8	2,498	2,01	1,77	3,56	57,17
0,389	26,2	10,1	9,7	6,3	0,2	16,4	15,9	21,0	1,1	0,013	0,74	0,36	2,687	0,96	1,96	1,88	59,05
0,358	24,9	9,3		6,1		15,4		19,8									

TABLA VI. 16: Cálculo de distribución de tamaños de poros de la muestra M-2 reducida en un 59% (Método de CONWAY PIERCE)

P/P_0	X_{ads}	r_K	\bar{r}_K	t	Δt	r_p	\bar{r}_p	V	ΔV	$0,064 \Delta t$	ΔV_t	ΔV_K	R	ΔV_p	$\frac{31,2}{\bar{r}_p}$	A_p	ΣA_p
0,926	124,6	124,3		12,5		136,8		99,7									
0,872	112,0	69,8	97,0	11,5	1,0	81,3	109,1	89,6	10,1	0,064	0,0	10,1	1,265	12,78	0,286	3,65	3,65
0,843	103,4	56,0	62,9	10,8	0,7	66,8	74,1	82,7	6,9	0,045	0,16	6,7	1,388	9,35	0,421	3,94	7,59
0,804	89,8	43,8	49,9	10,2	0,6	54,0	60,4	71,8	10,9	0,038	0,29	10,6	1,465	15,55	0,517	8,04	15,63
0,760	78,2	34,8	39,3	9,5	0,7	44,3	49,2	62,6	9,3	0,045	0,70	8,6	1,567	13,47	0,635	8,55	24,18
0,711	69,5	28,0	31,4	8,9	0,6	36,9	40,6	55,6	7,0	0,038	0,92	6,1	1,672	10,17	0,768	7,81	31,99
0,637	61,9	21,2	24,6	8,3	0,6	29,5	33,2	49,5	6,1	0,038	1,22	4,9	1,821	8,89	0,940	8,36	40,35
0,592	58,0	18,2	19,7	7,8	0,5	26,0	27,8	46,4	3,1	0,032	1,29	1,8	1,991	3,60	1,124	4,05	44,40
0,541	52,9	15,6	16,9	7,4	0,4	23,0	24,5	42,3	4,1	0,026	1,15	3,0	2,102	6,19	1,273	7,88	52,28
0,501	48,0	13,8	14,7	7,0	0,4	20,8	21,9	38,4	3,9	0,026	1,36	2,5	2,219	5,64	1,425	8,03	60,31
0,449	43,7	11,9	12,9	6,7	0,3	18,6	19,7	35,0	3,4	0,019	1,15	2,3	2,332	5,26	1,584	8,33	68,64
0,400	40,7	10,4	11,2	6,3	0,4	16,7	17,7	32,6	2,4	0,026	1,78	0,62	2,498	1,54	1,768	2,72	71,36
0,307	36,0	8,1	9,3	5,6	0,7	13,7	15,2	28,8	3,8	0,045	3,21	0,59	2,671	1,57	2,053	3,23	74,59

TABLA VI.17: Cálculo de distribución de tamaños de poros de la muestra M-2 reducida en un 88% (Método de CONWAY PIERCE)

P/P_0	X_{ads}	r_K	\bar{r}_K	t	Δt	r_p	\bar{r}_p	V	ΔV	$0,064 \Delta t$	ΔV_t	ΔV_K	R	ΔV_p	$\frac{31,2}{\bar{r}_p}$	A_p	ΣA_p
0,908	164,1	99,0	82,7	12,2	0,9	111,2	94,5	131,3	13,9	0,058	0,0	13,9	1,304	18,13	0,33	6,0	6,0
0,866	146,8	66,4	60,8	11,3	0,5	77,7	71,9	117,4	14,9	0,032	0,2	14,7	1,398	20,6	0,43	8,8	14,8
0,841	128,2	55,2	49,7	10,8	0,6	66,0	60,3	102,5	16,0	0,038	0,6	15,4	1,473	22,7	0,52	11,8	26,6
0,806	108,2	44,3	41,3	10,2	0,5	54,5	51,3	86,5	11,6	0,032	0,9	10,7	1,543	16,6	0,61	10,1	36,8
0,779	93,6	38,3	34,4	9,7	0,5	48,0	43,9	74,9	9,4	0,032	1,2	8,2	1,629	13,4	0,71	9,5	46,3
0,732	81,9	30,6	27,6	9,2	0,7	39,8	36,5	65,5	9,2	0,045	1,1	7,1	1,749	12,4	0,85	10,6	56,8
0,678	70,4	24,6	22,7	8,5	0,3	33,1	31,1	56,3	4,9	0,019	1,1	3,8	1,877	7,2	1,00	7,2	64,0
0,633	64,3	20,9	19,2	8,2	0,5	29,1	27,1	51,4	4,3	0,032	2,0	2,3	1,992	4,5	1,15	5,2	69,2
0,578	58,9	17,4	16,1	7,7	0,4	25,1	23,6	47,1	4,5	0,026	1,8	2,7	2,149	5,8	1,32	7,7	76,8
0,525	53,3	14,8	13,9	7,3	0,4	22,1	21,0	42,6	2,7	0,026	2,0	0,7	2,282	1,6	1,49	2,4	79,2
0,477	49,9	12,9	12,0	6,9	0,4	19,8	18,7	39,9	2,5	0,026	2,1	0,4	2,428	1,1	1,67	1,8	81,0
0,422	46,8	11,1	10,3	6,5	0,4	17,6	16,7	37,4	2,4	0,026	2,1	0,3	2,629	0,8	1,87	1,4	82,5
0,370	43,8	9,6	9,1	6,1	0,3	15,7	15,1	35,0	2,2	0,019	1,6	0,6	2,753	1,7	2,07	3,6	86,1
0,328	41,0	8,6	8,3	5,8	0,2	14,4	14,0	32,8	1,7	0,013	1,1	0,6	2,845	1,7	2,23	3,7	89,8
0,300	38,9	7,9		5,6		13,5		31,1									

TABLA VI.18: Reducción isoterma de $\beta\text{-MnO}_2$ con H_2 (400 mm Hg) a 280°C

<u>t (min)</u>	<u>α</u>	<u>$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$</u>	<u>$t/t_{0,5}$</u>
4	0,003	0,001	0,17
6	0,012	0,004	0,25
8	0,072	0,025	0,33
10	0,153	0,054	0,42
12	0,227	0,082	0,50
14	0,286	0,106	0,59
16	0,336	0,128	0,67
18	0,380	0,147	0,75
20	0,422	0,167	0,84
22	0,463	0,187	0,92
24	0,503	0,208	1,00
26	0,539	0,227	1,09
28	0,575	0,248	1,17
30	0,607	0,268	1,26
32	0,631	0,283	1,34
34	0,659	0,301	1,42
36	0,681	0,317	1,51
38	0,697	0,328	1,59
40	0,708	0,337	1,67

TABLA VI.19: Reducción isoterma de $\beta\text{-MnO}_2$ con H_2 (400 mm Hg) a 290°C

<u>t (min)</u>	<u>α</u>	<u>$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$</u>	<u>$t/t_{0,5}$</u>
2	0,003	0,001	0,13
4	0,025	0,008	0,26
6	0,084	0,029	0,38
8	0,190	0,068	0,51
10	0,287	0,107	0,64
12	0,369	0,142	0,77
14	0,444	0,178	0,80
16	0,513	0,213	1,03
18	0,576	0,249	1,15
20	0,634	0,285	1,28
22	0,686	0,320	1,41
24	0,732	0,355	1,54
26	0,770	0,387	1,67
28	0,800	0,415	1,79
30	0,825	0,441	1,92
32	0,849	0,467	2,05
34	0,873	0,497	2,18
36	0,895	0,528	2,31
38	0,918	0,566	2,44
40	0,939	0,606	2,56
42	0,960	0,658	2,69

TABLA VI.20: Reducción isoterma de $\beta\text{-MnO}_2$ con H_2 (400 mm Hg) a 300°C

<u>t (min)</u>	<u>α</u>	<u>$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$</u>	<u>$t/t_{0,5}$</u>
1	0,005	0,002	0,13
2	0,043	0,015	0,25
3	0,139	0,049	0,38
4	0,230	0,083	0,51
5	0,313	0,118	0,63
6	0,387	0,151	0,76
7	0,450	0,181	0,89
8	0,506	0,209	1,01
9	0,562	0,241	1,14
10	0,608	0,268	1,27
12	0,695	0,327	1,52
14	0,764	0,382	1,77
16	0,828	0,444	2,03
18	0,874	0,499	2,28
20	0,910	0,552	2,53
22	0,938	0,604	2,78
24	0,960	0,658	3,04
26	0,974	0,704	3,19
28	0,987	0,765	3,54
30	0,992	0,800	3,80

Programa para el cálculo de parámetros reticulares para un sistema tetragonal, previamente indexado.

000 *Lb1	026 08	052 11	078 RCL	104 RCL
001 A	027 RCL	053 x^2	079 09	105 00
002 *CMS	028 00	054 STO	080 +	106 $*x=t$
003 1	029 R/S	055 09	081 RCL	107 1
004 2	030 'Lb1	056 1	082 10	108 22
005 STO	031 C	057 0	083 =	109 2
006 07	032 1	058 *Prd	084 *CP	110 SUM
007 1	033 2	059 11	085 $*x=t$	111 07
008 3	034 STO	060 RCL	086 1	112 SUM
009 STO	035 07	061 11	087 17	113 08
010 08	036 1	062 'Int	088 1/x	114 GTO
011 R/S	037 3	063 INV	089 STO	115 0
012 *Lb1	038 STO	064 SUM	090 09	116 40
013 B	039 08	065 11	091 x	117 *OP
014 STO*Ind	040 RCL*Ind	066 x^2	092 RCL	118 30
015 08	041 08	067 STO	093 11	119 GTO
016 $x \geq t$	042 ÷	068 10	094 =	120 1
017 x^2	043 1	069 RCL	095 $x \geq t$	121 09
018 STO*Ind	044 0	070 11	096 RCL	122 *OP
019 07	045 0	071 x	097 09	123 12
020 *OP	046 =	072 1	098 ÷	124 \sqrt{x}
021 20	047 STO	073 0	099 RCL*Ind	125 1/x
022 2	048 11	074 =	100 07	126 $x \geq t$
023 SUM	049 'Int	075 x^2	101 =	127 \sqrt{x}
024 07	050 INV	076 STO	102 *E+	128 1/x
025 SUM	051 SUM	077 11	103 $x \geq t$	129 R/S

Cálculo analítico de pendientes en el método auxotermo

Función de prueba: $1 - (1-\alpha)^{1/3} = 0,05 t$

<u>t</u>	<u>α</u>	Ajuste polinomial:	
1	0,143	$\alpha = a_5 t^5 + a_4 t^4 + a_3 t^3 + a_2 t^2 + a_1 t + a_0$	
2	0,271		
3	0,386		
4	0,488	$a_5 = -8,3333 \cdot 10^{-6}$	$a_2 = -3,167 \cdot 10^{-3}$
5	0,578	$a_4 = 1,6667 \cdot 10^{-4}$	$a_1 = 0,1431$
6	0,657	$a_3 = -1,125 \cdot 10^{-3}$	$a_0 = 0,004$

Cálculo de la derivada: $\frac{d\alpha}{dt} = 3k (1-kt)^2 \quad (1)$

Según el ajuste: $\frac{d\alpha}{dt} = 5a_5 t^4 + 4a_4 t^3 + 3a_3 t^2 + 2a_2 t + a_1 \quad (2)$

<u>t</u>	<u>$d\alpha/dt\{1\}$</u>	<u>$d\alpha/dt\{2\}$</u>
1	0,1354	0,1341
2	0,1215	0,1216
3	0,1084	0,1084
4	0,0960	0,0959
5	0,0844	0,0844
6	0,0735	0,0736

VII. BIBLIOGRAFIA

- 1.- ALARIO FRANCO, M.A., FENERTY, J. y SING, K.S.W., 7th. Intern. Symp. Reactivity of Solids, ANDERSON, J.S., ROBERTS, M.W. y STONE, F.S., Eds., London, Chapman & Hall (1973).
- 2.- BUSER, W. y GRAF, P., *Helv. Chim. Acta*, 38, 830 (1955).
- 3.- DAVIES, M.W. y RICHARDSON, F.D., *Trans. Faraday Soc.*, 55, 604 (1959).
- 4.- ALBELLA, J.M., *Tesis Doctoral*, Univ. Complut. de Madrid, (1971).
- 5.- MALATI, M.A. *Chem. and Ind.*, 446 (1971).
- 6.- GIOVANOLI, R., *Chimia*, 23, 470 (1969).
- 7.- BARONI, B., *Gazz. Chim. Ital.*, 70, 478 (1940).
- 8.- TOWHIDI, N. y NEUSCHUTZ, D., *Arkiv für das Eisenhüttenwesen*, 3, 218 (1972).
- 9.- WATANABE, T., KATO, A. e ITO, J., *Min. Jour.*, 3, 30 (1960).
- 10.- GREGORIEV, D.P., *Mem. Soc. Russ. Mineral.*, 63, 67 (1934).
- 11.- MOORE, T.E., ELLIS, M. y SELWOOD, P.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 856 (1950).
- 12.- DE BOER, J.H. y VERWEY, E.J., *Rec. Trav. Chim.*, 55, 541 (1936).
- 13.- AMINOFF, G., *Zeit. Krist.*, 64, 475 (1946).
- 14.- MCMURDIE, H.F., SULLIVAN, B.M. y MAUER, F.A., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 45, 35 (1950).
- 15.- KASPER, J.S., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 4, 178 (1969).
- 16.- ROBIN, M.B. y DAY, P., *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*, 10, 247 (1967).
- 17.- PERTHIEL, R. y JAHN, H., *Phys. Status Solidi*, 5, 663 (1964).

- 18.- GREENWOOD, N.N., *Ionic Crystals, Lattice Defects and non-stoichiometry*, Butterworth & Co. London, p. 114 (1968).
- 19.- MONTORO, A., *Gazz. Chim. Ital.*, 70, 145 (1940).
- 20.- DROTSCHMANN, C., *Chem. Weekblad.*, 56, 754 (1960).
- 21.- HUEBNER, J.S., *Oxide Minerals, Mineralogical Society of America, Short Course Notes. Vol. 3*, (1976).
- 22.- BRICKER, O.P., *Amer. Miner.*, 50, 1296 (1965).
- 23.- COLLIN, R.L. y LIPSCOMB, W.N., *Acta Cryst.*, 2, 104 (1949).
- 24.- CHAMPNESS, P.E., *Miner. Magaz.*, 38, 245 (1971).
- 25.- FEITKNECHT, W. y MARTI, N., *Helv. Chim. Acta*, 28, 158 (1945).
- 26.- ITO, K. y TAKAHASHI, T., *J. Chem. Soc. Japan*, 64, 1375 (1961).
- 27.- GLEMSER, O., GATTOW, G. y MEISIEK, H., *Zeit. Anorg. all. Chem.*, 309, 10 (1961).
- 28.- GATTOW, G. y GLEMSER, O., *Zeit. Anorg. all. Chemie*, 309, 20 (1961).
- 29.- BYSTRØM, A. y BYSTRØM, A.M., *Acta Cryst.*, 4, 469 (1951).
- 30.- WADSLEY, A.D., *Acta Cryst.*, 6, 433 (1953).
- 31.- WADSLEY, A.D., *Acta Cryst.*, 5, 676 (1952).
- 32.- WADSLEY, A.D., *Acta Cryst.*, 8, 165 (1955).
- 33.- GIOVANOLI, R. y LEUENBERGER, U., *Helv. Chim. Acta*, 52, 2333 (1979).
- 34.- FEITKNECHT, W., BRUNNER, P. y OSWALD, H.R., *Zeit. Anorg. all. Chem.*, 316, 154 (1962).

- 35.- BLUM, W.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 34, 1379 (1952).
- 36.- JEREZ, A., *Memoria de Licenciatura*, (1973).
- 37.- HALL, W.J., *"Analytical Chemistry"*, p.551, Wiley, N.Y., (1942).
- 38.- WYCKOFF, R.N.G., *"Crystal Structures"*, Interscience (1963).
- 39.- BUNN, C.W., *"Chemical Crystallography"*, Oxford (1967).
- 40.- VAN MEERSCHE, M. y FENEAU-DUPONT, J., *"Introduction à la Cristallographie et à la Chimie Structurale"*, Vander (1973).
- 41.- A. S. T. M. Card Index
- 42.- GREGG, S.J., *"The Surface Chemistry of Solids"*, 2 Ed., Chapman & Hall Ltd., London (1968).
- 43.- ARONSON, T., *Progr. Nucl. Energy Ser.*, 9, 11, 135 (1972).
- 44.- HUEBNER, J.S., en *"Oxide Minerals"*, Mineralogical Society of America, Short Course Notes, vol. 3, (1976).
- 45.- BRAUN, P.B., *Nature*, 170, 1123 (1952).
- 46.- VAN OOSTERHOUT, G.V. y ROOJTMANS, C.J.N., *Nature*, 181, 44 (1958).
- 47.- DATTA, R.K. y RUSTUM, R., *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 388 (1963).
- 48.- NORRESTAM, R., *Acta Chem. Scand.*, 21, 2871 (1967).
- 49.- PREUDHOMME, J., *"Séminaires de Chimie de l'Etat Solide"*, vol.7, Masson et Cie., Paris (1974).
- 50.- PREUDHOMME, J., *Proc. of 12th Europ. Cong. on Molec. Spectr.*, Elsevier, Amsterdam (1976).
- 51.- DASGUPTA, D.R., *Min. Magaz.*, 35, 131 (1965).
- 52.- KOLHSCHUTTER, V., *Z. anorg. allg. Chem.*, 105, 35 (1919).

- 53.- FEITKNECHT, W., *Forschr. Chem. Phys. phys. Chem.*, 21, 1 (1930).
- 54.- KOHLSCHUTTER, H.W. y SPRENGER, L., *Z. angew. Chem.*, 52, 197 (1939).
- 55.- LOTGERING, F.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 113 (1959).
- 56.- GUNTER, J.R. y OSWALD, H.R., *Bull. Inst. Chem. Res., Kioto Univ.* 53, 2 (1975).
- 57.- DESCHANVRES, A. y RAVEAU, R., *Rev. Chim. Minér.*, 5, 201 (1968).
- 58.- LIMA DE FARIA, J., *Acta Cryst.*, 23, 733 (1967).
- 59.- FEITKNECHT, W., OSWALD, H.R. y FEITKNECHT-STEINMAN, U., *Helv. Chim. Acta*, 43, 1947 (1960).
- 60.- OSWALD, H.R. y FEITKNECHT, W., *5th Intern. Congr. micr. electr., Grenoble (ed. P. Favard)*, 2, 467 (1970).
- 61.- HEWETT, D.F., *Econ. Geol.*, 67, 83 (1972).
- 62.- SOMORJAI, G., *"Principles of Surface Chemistry"*, N.Y., Prentice (1972).
- 63.- FLOOD, A.E., *"The Solid-Gas Interface"*, N.Y., Marcel Dekker Inc., vol. 2 (1967).
- 64.- LANGMUIR, I., *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, 2221 (1916).
- 65.- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. y TELLER, E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 309 (1938).
- 66.- KISELEV, A.V., *J. Colloid Interf. Sci.*, 28, 430 (1968).
- 67.- BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, V.S. y TELLER, E., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 62, 1723 (1940).
- 68.- KEMBALL, C. y SCHREINER, C.D.L., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 72, 5605 (1950).

- 69.- MCCLELLAN, A.L. y HARNSBERGER, H.F., *J. Colloid. Interf. Sci.*, 23, 577 (1977).
- 70.- CUTTING, P.A., *Tesis Doctoral*, Brunel University (1969).
- 71.- CUTTING, P.A., *Vac. Microbalance Tech.*, 7, 71 (1970).
- 72.- PIERCE, C., *J. Phys. Chem.*, 57, 149 (1953).
- 73.- CRANSTON, R.W. e INKLEY, F.A., *Adv. Catal.*, 14, 143 (1957).
- 74.- DUBININ, M.M., "Modern State of Gas and Vapour Adsorption by Microporous Solids", *Proc. 20th Congr. IUPAC, London* (1966).
- 75.- BERING, B.P., DUBININ, M.M. y SERPINSKII, V.C., *J. Colloid Interf. Sci.*, 21, 378 (1966).
- 76.- DUBININ, M.M., *J. Colloid Interf. Sci.*, 23, 489 (1967).
- 77.- ARMASTRONG, E.J., *Bell Syst. Tech. J.*, 25, 136 (1946).
- 78.- JELLI, A., *Proc. 7ème Congr. Int. Verre, Bruselas* (1965).
- 79.- MERING, J. y GLAESER, R., *Bull. Soc. Franc. Minéral. Crist.*, 77, 519 (1954).
- 80.- BOND, R.L. y SPENCER, D.H.T., *Proc. 3rd Biennial Conf. Carbon*, Pergamon (1959).
- 81.- CONSTABARIS, G., SINGLETON, J.H. y HALSEY, G.D., *J. Phys. Chem.*, 63, 1350 (1959).
- 82.- BARKER, J.A. y EVERETT, D.M., *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1608 (1962).
- 83.- LIPPENS, B.C. y DE BOER, J.H., *J. Catal.*, 4, 319 (1965).
- 84.- SING, K.S.W., *Chem. and Ind.*, 829 (1967).

- 85.- DUBININ, M.M., *Proc. Conf. Ind. Carb. Graph., S.C.I.*: (1958).
- 86.- SING, K.S.W., *Chem. and Ind.*, 1520 (1968).
- 87.- SING, K.S.W., *Proc. Int. Symp. Srf. Area Detn., I.U.P.A.C., Bristol, Butterworths, London* (1970).
- 88.- DE BOER, J.H., LINSEN, B.G. y OSINGA, TH.J., *J. Catal.*, 4, 643 (1965).
- 89.- SAEZ PUCHE, R., *Tesis Doctoral, Univ. de Madrid*, (1979).
- 90.- POLANYI, M., *Verh. Dtsh. Physyk. Ges.*, 16, 1012 (1914).
- 91.- CARMAN, P.C. y RAAL, F.A., *Proc. Roy. Soc.*, 209 A, 59 (1951).
- 92.- BARRET, E.P., JOYNER, L.G. y HALENDA, P.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 373 (1951).
- 93.- GREGG, S.J. y SING, K.S.W., "Adsorption, Surface Area and Porosity". *Acad. Press*, (1967).
- 94.- LANGMUIR, I., *Amer. Chem. Soc.*, 38, 2264 (1916).
- 95.- MACDONALD, M. y HI SHELWOOD, P., *J. Chem. Soc.*, 127, 2764 (1925).
- 96.- AVRAMI, M., *J. Chem. Phys.*, 9, 177 (1941).
- 97.- MAMPEL, K.L., *Zeit. Phys. Chem.*, A187, 43, 235 (1940).
- 98.- WISCHIN, A., *Proc. Roy. Soc.*, A172, 314 (1939).
- 99.- COOPER, T. y GARNER, W.E., *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1739 (1936).
- 100.- FEVRE, A. y MURAT, M., *J. Thermal Anal.*, 7, 429 (1975).

- 101.- WAGNER, C., *Proc. of Conf. on surf. Reactions*, 77 (1948).
- 102.- JOST, W., "*Diffusion in solids, liquids, gases*", Acad. Press, 340 (1960).
- 103.- GINSTLING, A.M. y BROUNHSTEIN, B.I., *J. Appl. Chem. U.S.S.R.*, 23, 1327 (1950).
- 104.- CARTER, J., *J. Chem. Phys.*, 35, 1137 (1961).
- 105.- SAHRP, J.H., BRINDLEY, G.W. y ACHAR, B.N.N., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49, 379 (1966).
- 106.- MATA ARJONA, A., *Química e Industria*, 5, 3 (1970).
- 107.- CRIADO, J.M., MORALES, J. y RIVES, V., *J. Thermal Anal.*, 14, 221 (1978).

